

**Quantenmechanische Untersuchungen
an Zwischenstufen von Substitutionsreaktionen:**

Protonierte Alkylbenzole und Amino-Trishomocyclopropenylum-Kationen

Dipl.-Chem. Elmar Gerwalin

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern zur Verleihung des akademischen Grades "Doktor der Naturwissenschaften" genehmigte Dissertation.

Betreuer: Prof. Dr. Wilfried Meyer

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 19.09. 2005

Für Sylvia, Irmgard und Norbert

...und Francis

I	Einleitung	5
II	Methoden	
II.1	Quantenchemische Verfahren	7
II.2	Geometrie-Optimierung	12
II.3	Schwingungsfrequenzen	13
II.4	Populationsanalyse	14
II.5	Lösungsmittelleffekte	15
II.6	Thermodynamik und Kinetik	18
II.7	Methodenvergleich	19
II.8	Verwendete Methoden	22
III	Aminosubstituierte Trishomocyclopropenylum-Kationen	
III.1	Einleitung und Fragestellung	25
III.1.1	Pharmakologische Relevanz von C4-Diaminen	25
III.1.2	Synthesewege	27
III.1.3	Mechanismus der nucleophilen Substitution	27
III.1.4	Fragestellung	29
III.1.5	Gliederung	30
III.2	Kation-Zwischenstufen	31
III.2.1	Das Trishomocyclopropenylum-Kation	31
III.2.2	6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Verbindungen	37
III.3	Ausgangs- und Endverbindungen der Substitution	49
III.3.1	Bicyclo[3.1.0]hexan	49
III.3.2	3-Substituierte Bicyclo[3.1.0]hexane	50
III.3.3	Un- und chloresubstituierte 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexane	52
III.3.4	Amino-methoxy-bicyclo[3.1.0]hexane	55
III.3.5	Protonierte Amino-methoxy-bicyclo[3.1.0]hexane	57
III.4	Reaktionsschritte der nucleophilen Substitution	59
III.4.1	Dissoziation / Bildung des Kations	59
III.4.2	Angriff des Nucleophils / Bildung der Produkte	69
III.4.3	Stereo- und Regiochemie des nucleophilen Angriffs	74

III.5	Zusammenfassung	80
III.6	Anhang	85
IV	Zwischenstufen der elektrophilen Aromatensubstitution	
IV.1	Einleitung und Fragestellung	93
IV.1.1	Kation- π -Komplexe	93
IV.1.2	Strukturen	94
IV.1.3	Prozesse	94
IV.1.4	Fragestellung	96
IV.2	Arenium-Ionen	97
IV.2.1	Strukturen von Arenium-Ionen	97
IV.2.2	Protonenaffinitäten	102
IV.2.3	Schwingungsspektren	103
IV.2.4	Intramolekulare 1,2-Hydridverschiebungen	114
IV.3	Arenium-Aromat-Komplexe	117
IV.3.1	Strukturen und Wechselwirkungsenergien	117
IV.3.2	Schwingungsspektren	125
IV.3.3	Bindungsverhältnisse	130
IV.3.4	Wasserstoffübertragungen	131
IV.4	Arenium-Tetrachloroaluminat-Komplexe	135
IV.4.1	Strukturen und Wechselwirkungsenergien	135
IV.4.2	Schwingungsspektren	141
IV.5	Zusammenfassung	143
IV.6	Anhang	147
V	Schlussbetrachtung	153
VI	Literaturverzeichnis	155
VII	Danksagungen	161

I Einleitung

Für die überwiegende Mehrzahl der Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie werden ionische Reaktionspartner oder Intermediate formuliert [1]. Den einzelnen Spezies wird entweder elektrophiles oder nucleophiles Reaktionsverhalten zugeschrieben und, je nachdem was als „angreifendes“ Reagens und was als Substrat angesehen wird, die Bezeichnung des Reaktionstyps daraus abgeleitet. In der Mehrheit der Substitutions- und Additionsreaktionen, gleich ob „elektrophil“ oder „nucleophil“, treten Carbokation-Zwischenstufen [2] auf. Die Ladung am Kohlenstoffatom kann einerseits durch Addition eines Kations (Y^+) an ein Neutramolekül erzeugt oder andererseits durch eine heterolytische C-X-Bindungstrennung gebildet werden (Abbildung 1).

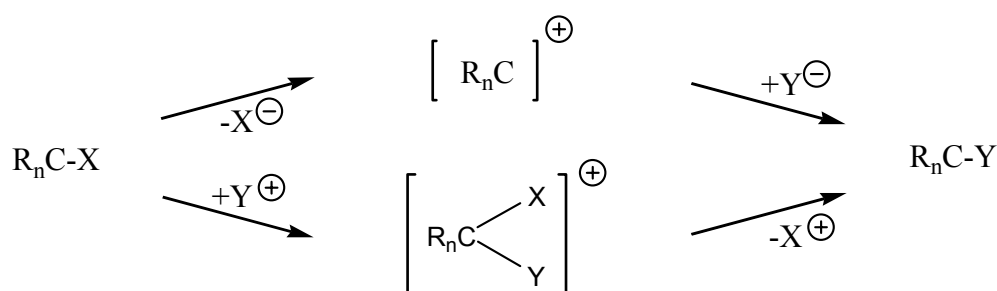


Abbildung 1. Schematische Darstellung des Ablaufs von Substitutionsreaktionen, die über Carbokation-Zwischenstufen verlaufen. Im oben dargestellten Weg führen eine Dissoziation und ein anschließender nucleophiler Angriff zum Substitutionsprodukt, unten ist eine Substitution nach einem Additions-Eliminations-Mechanismus dargestellt.

Die Strukturen und, damit einhergehend, die Eigenschaften und Reaktivitäten der - meist sehr instabilen - Zwischenstufen sind entscheidend für den weiteren Reaktionsverlauf und letztlich für das Produktbild einer Synthesereaktion. Doch nur in Ausnahmefällen sind diese oft kurzlebigen Verbindungen direkt experimentell beobachtbar. Um eine spektroskopische oder strukturanalytische Charakterisierung durchführen zu können, sind aufwändige Präparations- und Isolierungsverfahren vonnöten, was meist mit einem hohen Geräte- und Zeiteinsatz einhergeht. Auch die Möglichkeiten, mittels Abfangreaktionen auf das Vorkommen bestimmter Intermediate schließen zu können, sind beschränkt.

Ist der direkte Nachweis einer Zwischenstufe bereits kompliziert, so ist dieser bei Übergangszuständen in den meisten Fällen unmöglich. Doch gerade deren Energien bestimmen weitgehend den kinetischen Verlauf einer Reaktion und somit das Produktbild einer organischen Reaktion.

Quantenchemische Verfahren bieten heute den Vorteil, dass die Untersuchung von Strukturen und Prozessen mit vergleichsweise moderatem Aufwand bei hoher Genauigkeit geschehen kann. Darüber hinaus können auch Übergangszustände sowie hypothetische Isomere und Konformere unabhängig von ihrer tatsächlichen Stabilität untersucht werden. Die betrachteten intra- und intermolekular ablaufenden Prozesse finden außerdem stets in einer definierten molekularen Umgebung statt, was präzise Aussagen über Energiedifferenzen, Aktivierungsenergien, Spektren und andere molekulare Eigenschaften ermöglicht. Durch die

Einbettung in ein Lösungsmittel - genähert als Dielektrikum oder als Punktladungsverteilung- wird die Aussagekraft für das Experiment nochmals erhöht.

In der vorliegenden Arbeit werden die kationischen Zwischenstufen zweier grundlegender organischer Synthesereaktionen - der nucleophilen (S_N1 -)Substitution und der elektrophilen Aromatensubstitution – mit ab initio quantenchemischen Verfahren untersucht. Auslöser für diese Untersuchung waren experimentelle Arbeiten, die in der Organischen und Anorganischen Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt wurden und teilweise noch andauern.

Im ersteren Fall liegen aktuelle Synthesearbeiten der Gruppe von E. Vilsmaier vor, in denen vor dem Hintergrund eines potenziellen pharmazeutischen Einsatzes verwandter Verbindungen der stereo- und regioselektive Aufbau komplexer räumlicher Strukturen beabsichtigt ist. Die beobachteten Produktbilder lassen auf ein aminosubstituiertes Trishomocyclopropenylum-Kation (Abbildung 2, links) als Zwischenstufe der Substitutionsreaktion schließen.

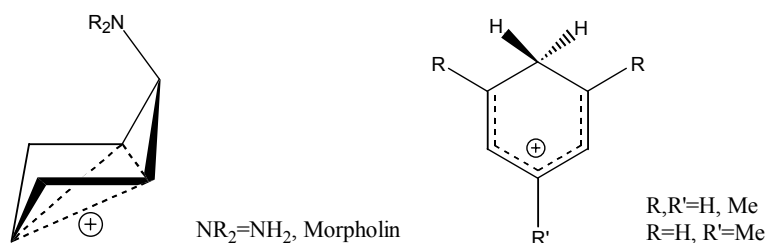


Abbildung 2. Die beiden in der vorliegenden Arbeit untersuchten kationischen Zwischenstufen: Links ein aminosubstituiertes Trishomocyclopropenylum-Kation, rechts ein protoniertes (Alkyl-)Benzol.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Eigenschaften von Zwischenstufen der elektrophilen Aromatensubstitution untersucht. Der Arbeitsgruppe von W. Frank war es gelungen, Proton-Additions-Komplexe (Abbildung 2, rechts) alkylierter Aromaten röntgenstruktur-analytisch zu charakterisieren. Die beobachteten Positionen der Protonen ließen den Schluss zu, dass im Kristall Ionen-Neutral-Komplexe aus Arenium-Ion und Aromat vorliegen. Diese erste Stufe der Mikrosolvatation eines σ -Komplexes und die in 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachteten Wasserstoffverschiebungen deuten bereits auf das Verhalten solcher Spezies unter den Bedingungen der organischen Synthese hin.

II Methoden

II.1 Quantenchemische Verfahren

Mittels quantenchemischer Verfahren ist es möglich, die Eigenschaften von Molekülen wie beispielsweise deren Geometrie, Schwingungsfrequenzen oder Bindungsverhältnisse sowie Energiedifferenzen zwischen verschiedenen molekularen Strukturen mit hoher Verlässlichkeit zu berechnen. Notwendige Voraussetzung dafür ist die Lösung einer Eigenwertgleichung, in der die Koordinaten der Elektronen (r) und Kerne (R) als Variablen vorliegen. Nach der Lösung eines solchen Problems liegt dann ein Satz von Eigenfunktionen und Energieeigenwerten vor, aus denen die molekularen Eigenschaften abgeleitet werden können.

In der zeitunabhängigen, nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi(r, R) = (\hat{H}^{el} + \hat{T}^{nuc})\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1.1)$$

wobei unter Verwendung atomarer Einheiten gilt:

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_A \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

und

$$\hat{T}^{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (1.3)$$

setzt sich der Hamilton-Operator \hat{H} aus Termen der kinetischen und potenziellen Energie zusammen. Ab initio-Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass keine weiteren Vereinfachungen oder Parameter in den Hamiltonoperator eingeführt werden.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung, bei der der große Massenunterschied zwischen Kernen und Elektronen ausgenutzt wird, ist eine Separation der Kern- und Elektronenbeiträge möglich:

$$\Psi(r, R) = \psi^{nuc}(R) \psi^{el}(r, \{R\}) \quad (1.4)$$

Für die elektronische Wellenfunktionen und deren Energieeigenwerte liegt eine parametrische Abhängigkeit von der Position der Atomkerne vor. Die Aufgabe ist dann zunächst, Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}^{el} \psi^{el}(r, \{R\}) = E^{el}(R) \psi^{el}(r, \{R\}) \quad (1.5)$$

zu finden.

Hartree-Fock-Verfahren

Im Hartree-Fock (HF)-Verfahren [3] wird die N-Elektronen-Gesamtwellenfunktion in Form einer Slater-Determinante

$$|\psi_0\rangle = |\phi_1\phi_2\ldots\phi_N\rangle \quad (1.6)$$

angesetzt, die sich aus N besetzten Spinorbitalen ϕ_i aufbaut und das Antisymmetrieprinzip erfüllt. Die Spinorbitale können als Produkt einer Raum- und einer Spinfunktion $\gamma = \alpha, \beta$ formuliert werden:

$$\phi_i(r, s) = \varphi_i^\gamma(r) \gamma_i \quad (1.7)$$

Wird der Determinantenansatz in die elektronische Schrödingergleichung eingesetzt, so lässt sich letztere mit Hilfe des Fock-Operators \hat{F} in Eigenwertgleichungen für die Orbitale φ_i^γ umformulieren:

$$\hat{F}^\gamma \varphi_i^\gamma = (\hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j \langle \gamma_j | \gamma \rangle)) \varphi_i^\gamma = (\hat{h} + V^{HF}) \varphi_i^\gamma = \varepsilon_i^\gamma \varphi_i^\gamma \quad (1.8)$$

Der Operator der Wechselwirkung zwischen einem Elektron in Orbital φ_i und einem Elektron in φ_j setzt sich in dieser Darstellung aus einem Coulomb- (\hat{J}_j) und einem Austausch- (\hat{K}_j)-Operator zusammen. Im letzteren, „nicht-klassischen“ Term drückt sich die Fermionen-Natur der Elektronen aus. Der Fock-Operator ist ein effektiver Ein-Elektronen-Operator, da auf ein Elektron jeweils nur das über die gesamte Ladungsverteilung $\sum_j \varphi_j^*(r) \varphi_j(r)$ gemittelte Potential V^{HF} , das von den anderen Elektronen aufgebaut wird, wirkt:

$$\hat{J}_j(r) \varphi_i(r) = \left(\int dr' \varphi_j^*(r') \varphi_j(r') \frac{1}{|r - r'|} \right) \varphi_i(r) \quad (1.9)$$

Um die Eigenwertgleichungen mittels Matrixalgebra lösen zu können, wird ein Satz aus L orthonormierten Basisfunktionen $\{\xi_i\}$ eingeführt, und die Orbitale werden als Linearkombinationen aus diesen dargestellt:

$$\varphi_i^\gamma = \sum_{a=1}^L c_{ai}^\gamma \xi_a \quad (1.10)$$

Mit $S_{ab} = \langle \xi_a | \xi_b \rangle$ lautet die Hartree-Fock-Gleichung dann in Matrixdarstellung (Roothaan-Hall-Gleichung):

$$\underline{\underline{F}}^\gamma \underline{\underline{C}}^\gamma = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}}^\gamma \underline{\underline{\epsilon}}^\gamma \quad (1.11)$$

Deren Lösung erfolgt in einem iterativen Verfahren, da die Fock-Matrix $\underline{\underline{F}}^\gamma$ selbst von der Koeffizientenmatrix $\underline{\underline{C}}^\gamma$ abhängt. Wird dabei in zwei aufeinander folgenden Schritten nahezu dieselbe Lösung generiert, also „Selbst-Konsistenz“ des Fock-Operators (engl.: self-consistent(-field)) erreicht, so liegt das Endergebnis dieses so genannten SCF-Verfahrens in Form eines Satzes von $2L$ Spinorbitalen und deren Eigenwerten vor. Die Grundzustandswellenfunktion wird aus den N energetisch tiefstliegenden, besetzten Spinorbitalen aufgebaut, während den restlichen $2L-N$ Funktionen, den virtuellen Spinorbitalen, im Rahmen des HF-Verfahrens keine weitere Bedeutung zukommt.

Aufgrund der Beschränktheit eines Ein-Determinanten-Ansatzes und der Verwendung endlicher Basissätze weist die HF-Energie stets einen erhöhten Wert gegenüber der exakten Lösung E^{el} der Schrödingergleichung (Gl.(1.5)) auf:

$$E^{HF} > E^{el} \quad (1.12)$$

Die Differenz wird als Korrelationsenergie bezeichnet. Da im Fock-Operator lediglich ein effektiver Ein-Elektronen-Operator vorliegt, ist im HF-Ansatz die korrelierte Bewegung der Elektronen nur in dem Umfang enthalten, in dem sie bereits durch die Antisymmetrieforderung erfasst ist. Hartree-Fock-Rechnungen liefern typischerweise gute Strukturen, die nur um wenige Pikometer von exakten Werten abweichen. Sie sind aber nur beschränkt nützlich bei der Berechnung von Reaktionsenergien und -enthalpien und gar unbrauchbar in Systemen, in denen Dispersionswechselwirkungen oder elektronisch angeregte Zustände eine entscheidende Rolle spielen.

Ausgehend vom Hartree-Fock-Konzept wurde eine Reihe weiterer Methoden entwickelt, um die Korrelationsenergie zu erfassen. Alle ab initio Post-SCF-Verfahren beruhen auf einer Entwicklung der elektronischen Wellenfunktion nach Determinanten Φ , die Eigenfunktionen sind zu einem Operator

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \quad (1.13)$$

Man ordnet diese Determinanten nach ihrem Substitutionsgrad und bezeichnet sie mit $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$, wenn die im ungestörten System besetzten („reellen“) durch unbesetzte („virtuelle“) Orbitale substituiert sind: $\varphi_i \rightarrow \varphi_a, \varphi_j \rightarrow \varphi_b$, usw. Die Gesamtwellenfunktion wird als Linearkombination von Determinanten („Configuration Interaction (CI)“) angesetzt [3]:

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (1.14)$$

Störungstheorie

Die grundlegende Idee der Møller-Plesset-(MP-)Störungstheorie [3] ist es, die Differenz zwischen dem Fock-Operator und dem exakten Hamilton-Operator

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{F} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V^{HF}(i) \quad (1.15)$$

als Störungsterm zu formulieren und die Eigenfunktionen als Reihe bis zu einem bestimmten Grad n zu entwickeln:

$$\psi^{MPn} = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \dots \psi^{(n)} \quad (1.16)$$

$\psi^{(0)}$ stellt dabei die Referenzdeterminante dar und ist identisch mit der HF-Determinanten zum ungestörten Hamiltonoperator. Die Terme höherer Ordnung werden durch den Austausch von besetzten gegen virtuelle HF-Orbitale generiert und nach der Anzahl dieser „Anregungen“ zusammengefasst. Der Korrekturterm zur elektronischen Gesamtenergie bei einer Møller-Plesset-Störungsrechnung 2. Ordnung (MP2) lautet

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{\left| \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (1.17)$$

MP-Rechnungen gehorchen nicht mehr dem Variationsprinzip, da die Koeffizienten aus Gl. (1.14) nicht durch die Minimierung des Energieerwartungswerts $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ berechnet werden. Das in der Praxis oft verwendete MP2-Verfahren liefert zwar bereits wesentlich bessere Ergebnisse als HF, ist aber gleichzeitig mit höherem Rechenaufwand verbunden. Unter Umständen führt es aber, genau wie HF, zu fehlerhaften Reaktionsenergien. Die genaueren MP4-Rechnungen sind nur noch für sehr kleine Systemen durchführbar.

Das Variationsprinzip bleibt hingegen nur erhalten, wenn nur auf der Seite der Gesamtwellenfunktion Verbesserungen gegenüber dem HF-Ansatz gemacht werden, man dabei vom Ein- zum Mehrdeterminantenverfahren übergeht und die elektronische Gesamtenergie weiterhin als Energieerwartungswert berechnet.

Je nach Art der Auswahl der Konfigurationen und der Berechnung der Gesamtwellenfunktion lassen sich verschiedene Verfahren wie Configuration Interaction (CI), Multi-Configuration-(MC-)SCF, Complete Active Space-(CAS-)SCF u.a. unterscheiden.

Diese Verfahren liefern Werte höchster Genauigkeit, sind aber wegen ihres hohen Rechenzeitbedarfs nur bei relativ kleinen molekularen Systemen verwendbar. Zudem haben sie den entscheidenden Nachteil, dass sie nicht größenkonsistent sind, d.h. für zwei nicht verbundene Moleküle A und B gilt nicht: $E(AB) = E(A) + E(B)$ und $\psi(AB) = \psi(A)\psi(B)$. Dies kann nur mit einem Exponentialansatz erreicht werden:

Coupled Cluster-Verfahren

Im Coupled Cluster-Verfahren [3] werden die angeregten Determinanten durch eine Linearkombination von Substitutionsoperatoren \hat{T}_i erzeugt:

$$\psi^{CC} = e^{\hat{T}} \psi^{(0)} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots} \psi^{(0)} \quad (1.18)$$

wobei z.B.

$$\hat{T}_2 \Psi^{(0)} = \sum_{ij} \sum_{ab} \Phi_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} \quad (1.19)$$

ist. Nach Entwicklung des Exponentialterms als Potenzreihe liegt eine Darstellung von ψ^{CC} als Linearkombination von Determinanten verschiedenen Anregungsgrades bezüglich der Referenzdeterminante vor. Die Eigenwerte und Funktionen erhält man durch die Bestimmung der Beiträge („Amplituden“) der einzelnen Determinanten. Aufgrund des mit dem Substitutionsgrad im Exponenten stark ansteigenden Rechenbedarfs wird die Entwicklung typischerweise nach der 2. Ordnung abgebrochen (CCSD) und die Beiträge 3. Ordnung gegebenenfalls noch durch eine störungstheoretische Behandlung ermittelt (CCSD(T)).

Dichtefunktionaltheorie

Nach dem Theorem von Hohenberg und Kohn ist die elektronische Gesamtenergie eines Moleküls ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte [4, 5]. Mit Ausnahme sehr weniger Modellsysteme ist der exakte Ausdruck dieses Dichtefunktional jedoch unbekannt und eine Lösung muss wie in den oben beschriebenen Methoden in Näherungsverfahren ermittelt werden.

Geht man vom Hartree-Fock-Konzept als Referenz aus, so besteht der Ansatz der Dichtefunktionaltheorie (DFT) darin, den Beitrag des Austauschterms in Gl.(1.8) zusammen mit der Korrelationsenergie durch ein Funktional der Dichte $E^{XC}(\rho)$ zu beschreiben. Oft wird das Funktional nochmals in zwei Terme, ein Austausch- und ein Korrelationsfunktional aufgespalten:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (1.20)$$

Eine Weiterentwicklung der ursprünglich nur von der lokalen Spindichte der Elektronen abhängenden, „lokalen“ Funktionale sind solche, die auch Dichtegradienten („nicht-lokal“ oder „gradienten-korrigiert“) berücksichtigen. Seit Aufkommen der DFT-Theorie sind eine Vielzahl von Formulierungen für E^C , E^X und E^{XC} entwickelt worden. Eine DFT-Methode ist dadurch definiert, welche Funktionale und welche Mischung von Austausch- und Korrelationsbeiträgen sie verwendet. In den so genannten Hybridfunktionalen ist der Austauschterm eine Linearkombination des Hartree-Fock- und eines Dichtefunktional-Beitrags. Sie sind in der Regel, im Gegensatz zu „reinen“ Dichtefunktionalen, als modifiziertes HF-Verfahren implementiert und entsprechen diesem auch in ihrem Aufwand, zeigen aber eine wesentlich bessere Bilanz in den Ergebnissen bei Reaktionsenergien und Aktivierungsbarrieren [6, 7].

Ein etabliertes, in nahezu allen organisch-chemischen Fragestellungen mit Erfolg eingesetztes Hybridfunktional stellt das von Becke entwickelte „3-Parameter-Funktional mit Verwendung des LYP-Korrelationsfunktionals“, kurz B3LYP, dar [8].

Es beinhaltet Beiträge der Local Density Approximations- (LDA-/ Slater- [9]), HF- und Becke88- (B88- [10]) Funktionale zur Erfassung der Austauschkorrelation und der Korrelationsfunktionale von Lee, Yang und Parr (LYP [11]) sowie von Vosko, Wilk und Nusair (VWN3 [12]):

$$E_{B3LYP} = A \cdot E_{LDA}^X + (1 - A) \cdot E_{HF}^X + B \cdot E_{B88}^X + C \cdot E_{LYP}^C + (1 - C) \cdot E_{VWN3}^C \quad (1.21)$$

Becke ermittelte die Werte der drei Parameter ($A=0,80$; $B=0,72$; $C=0,81$) durch Anpassung an 116 experimentell bekannte thermochemische Daten von Verbindungen aus dem G1-Molekülsatz [13, 14]. Die Verwendung von empirisch ermittelten Konstanten in den Funktionalen und Methoden führt dazu, dass DFT-Methoden im strengen Sinn nicht mehr zu den ab initio-Methoden gezählt werden sollten.

Aus zahlreichen Benchmark-Untersuchungen zur Qualität von DFT-Rechnungen ist bekannt, dass mittels B3LYP errechnete Reaktions- und Aktivierungsenthalpien im Mittel nur um etwa 12-20 kJ/mol von experimentellen Werten abweichen. Barrierenhöhen [6, 7, 15] aus HF-Rechnungen weisen eine etwa doppelt so hohe Abweichung auf. Die Fehler in den Reaktionsenthalpien können gar um einen Faktor 2-40 größer sein [16]. MP2 weist in etwa die gleiche Abweichung vom Experiment auf wie B3LYP [6]. Eine noch bessere Annäherung an die experimentellen Werte erhält man nur noch durch Verwendung neuester Dichtefunktionale oder CI-Verfahren [15].

Mit Hinblick auf die Größe der in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungen wurde durchgängig das Dichtefunktionalverfahren B3LYP eingesetzt. Darüber hinaus wurden, wenn es die Molekülgröße erlaubte, auch Coupled Cluster-Energien ermittelt. MP2-Rechnungen wurden lediglich im Rahmen eines Methodenvergleichs durchgeführt, bei dem Coupled Cluster-Rechnungen als Referenz dienten.

II.2 Geometrie-Optimierung

Nach der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung zählt die Suche nach energetisch günstigen Konformationen eines Moleküls, der Struktur von Übergangszuständen, nach Reaktionswegen und deren Energieprofilen zu den Hauptaufgaben der Quantenchemie. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ist die elektronische Energie eines Moleküls parametrisch von den Ortskoordinaten der Atomkerne abhängig. Durch analytische oder numerische Bestimmung der ersten und zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten ist es möglich, lokale Minima oder andere ausgezeichnete Punkte der Energiehyperfläche zu bestimmen. Neben der Suchstrategie hat auch die Wahl des Koordinatensystems großen Einfluss auf die Effizienz des Verfahrens [3].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum Auffinden von stationären Punkten durchgängig der in den Programmpaketen Gaussian98 [17] und Gaussian03 [18] von Schlegel implementierte

Berny-Algorithmus unter Benutzung redundanter innerer Koordinaten und analytischer erster und zweiter Ableitungen verwendet [19, 20]. Details des Algorithmus sind in den Programm-anleitungen beschrieben [21].

II.3 Schwingungsfrequenzen

Aus einer an einem stationären Punkt durchgeführten Frequenzanalyse ist zunächst ersichtlich, ob es sich um ein lokales Minimum oder einen Sattelpunkt handelt. Die Anzahl der negativen Eigenwerte der Kraftkonstantenmatrix gibt die Ordnung des Sattelpunktes an; liegen nur positive Eigenwerte vor, so handelt es sich um ein lokales oder unter Umständen um das globale Minimum. Aus der Kraftkonstantenmatrix können die harmonischen Schwingungsfrequenzen und daraus die Nullpunktschwingungsenergie errechnet werden. Letztere ist vor allem nötig zur Berechnung von Reaktionsenergien (Abbildung 3) und Vibrationsbeiträgen zur Enthalpie.

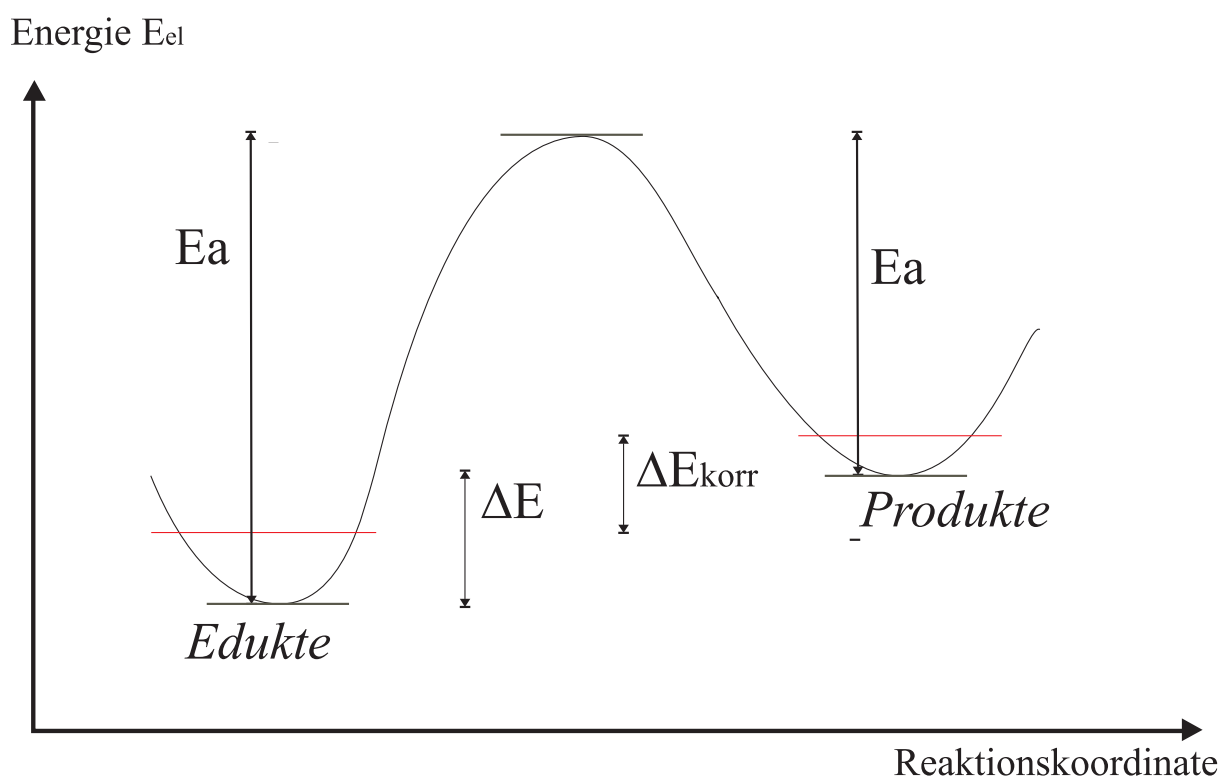


Abbildung 3. Typisches Energieprofil einer kinetisch gehinderten Reaktion. Edukte und Produkte sind durch eine Barriere voneinander getrennt, zu deren Überwindung Aktivierungsenergien E_a aufgewendet werden müssen. Wird der Energieunterschied zweier Zustände lediglich aus der Differenz der elektronischen Gesamtenergien, d.h. der Potentialminima und -maxima errechnet, so wird dabei die Tatsache vernachlässigt, dass Moleküle stets eine Nullpunktschwingungsenergie besitzen (rote Linien oberhalb Minima geben Lage des untersten Schwingungsniveaus an). Die Differenz der Nullpunktschwingungsenergien muss zur Energiedifferenz addiert werden, um zu genaueren Reaktions- und Aktivierungsenergien zu gelangen (z.B. $\Delta E^{korr} = \Delta E + \Delta ZPE$).

Ab initio errechnete harmonische Schwingungsfrequenzen sind in der Regel etwas größer als die beobachteten Fundamentalschwingungen. Ursachen für die Abweichungen sind einerseits fehlende Berücksichtigung von Anharmonizität, andererseits unzureichende Erfassung der Elektronenkorrelation in HF-basierten Verfahren und die Verwendung endlich großer Basis-sätze [22]. Die verschiedenen quantenchemischen Methoden überschätzen die harmonischen Werte aber jeweils systematisch, so dass in erster Näherung eine multiplikative Skalierung der berechneten Frequenzen eine gute Annäherung an die Fundamentalschwingungen liefert (Faktoren siehe z. B. [22]).

Eine Verbesserung dieses Ansatzes stellen so genannte „scaled quantum mechanics (SQM)“-Verfahren dar, in denen nicht die finalen Frequenzen, sondern die Werte F_{ij} der Kraftkonstantenmatrix mit schwingungstyp-abhängigen Faktoren λ_i skaliert werden:

$$F_{ij}^{neu} = \sqrt{\lambda_i \lambda_j} F_{ij} \quad (1.22)$$

Die Molekülkoordinaten müssen zu diesem Zweck vorher auf geeignete innere Koordinaten transformiert worden sein. Es hat sich gezeigt, dass rund 10 Koordinaten-Typen zur Beschreibung der meisten organischen Verbindungen ausreichend sind. Jedem Typ wird ein eigener Faktor zugeordnet, dessen Wert aus einem least-square-fitting-Prozess stammt, bei dem experimentelle Schwingungsfrequenzen als Maßstab dienen. Pulay hat Methoden zur automatischen Generierung von „natürlichen inneren Koordinaten“ entwickelt, in einem Fit-Prozess zwei Sätze von 11 Skalierungsfaktoren für die Methoden BLYP/6-31G(d) und B3LYP/6-31G(d) entwickelt und die Überlegenheit der SQM-Skalierung mittels eines Faktoren-Satzes gegenüber fehlender Skalierung oder der Verwendung nur eines einzelnen Faktors demonstriert [23].

II.4 Populationsanalyse

Für eine Vielzahl chemischer Fragestellungen ist es nützlich, ein einfaches, qualitatives Bild von der Verteilung der Elektronendichte in einem Molekül in Form von Bindungsordnungen und atomzentrierten Partialladungen zu haben. Diese Informationen helfen z.B. beim Verständnis des Reaktionsverhaltens einer Substanz. Aus einem Vergleich der Werte verwandter Verbindungen können darüber hinaus Rückschlüsse auf die jeweiligen, unterschiedlichen Ladungs- und Bindungsverhältnisse gezogen werden.

Da Partialladungen und Bindungsordnungen weder experimentell messbar noch physikalisch exakt definiert sind, ist eine Vielzahl von Verfahren zur Berechnung dieser Größen entwickelt worden. Eines der ältesten und konzeptuell einfachsten ist die Mulliken-Populationsanalyse [24]. Aus den Werten der Koeffizientenmatrix \underline{C} werden auf den Atomen zentrierte Netto- („net charges“) und Brutto-Besetzungszahlen („gross charges“) sowie Überlappungs-populationen („overlap populations“) zwischen den Atomzentren berechnet. Die Bruttoladung ist dabei die Summe aus der Nettoladung eines Atoms und der Hälfte aller Überlappungs-populationen, an denen dieses Atom Anteil hat. Die Differenz aus Kernladung und Bruttoladung stellt dann die Partialladung („total atomic charge“) dieses Atoms dar. Da bei der

Mulliken-Populationsanalyse eine eindeutige Zuordnung jeder Basisfunktion zu einem Atom angenommen wird, liefert sie nur bei solchen Rechnungen akzeptable Ergebnisse, bei denen ein sehr kleiner Satz atomzentrierter Basisfunktionen verwendet wird.

Eine andere, mit großem Erfolg auch bei mittelgroßen bis großen Basissätzen eingesetzte Populationsanalyse ist die von Weinhold entwickelte NBO-Analyse [25]. Bei dieser findet zunächst eine Lokalisierung der Molekülorbitale mit dem Ziel statt, eine möglichst gute „Lewis-Strichformel“-Beschreibung zu liefern. Die resultierenden, besetzten „Natural Bond Orbitals (NBO)“ können als sehr gute Annäherung an Bindungs- und einsame Elektronenpaare nach klassischem Valenzbild angesehen werden. Eine Berücksichtigung der unbesetzten NBO erlaubt es darüber hinaus, Abweichungen von der Lewis-Strichformel-Darstellung quantitativ zu erfassen. So stellt die Wechselwirkung zwischen den besetzten MO (σ , Besetzungszahl $n_\sigma \approx 1-2$) des einen und den unbesetzten MO (σ^* , $n_{\sigma^*} \approx 0$) des anderen Subsystems ein Maß dar für die intermolekulare Delokalisation oder Hyperkonjugation. Die Hyperkonjugations-Wechselwirkungsenergie $E(2)$ kann aus einem störungstheoretischen Ansatz hergeleitet werden [26]:

$$E(2) = -n_\sigma \frac{\langle \sigma^* | F | \sigma \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_\sigma} = -n_\sigma \frac{F_{ij}^2}{\Delta E} \quad (1.23)$$

II.5 Lösungsmittelleffekte

Aus der Tatsache, dass viele Prozesse von biologischer, chemischer oder technischer Relevanz in kondensierten Medien ablaufen, ergibt sich die Notwendigkeit, den Einfluss des Mediums auch in die quantenchemische Betrachtung aufzunehmen. Ein Hamiltonoperator, der lediglich eine vakuum-artige Umgebung beschreibt, führt unweigerlich zu einer unzureichenden Behandlung von Problemen, bei denen der umgebende Stoff einen signifikanten Einfluss auf den zu untersuchenden Prozess oder die vorliegenden Molekülgeometrien hat.

Erlauben es die gewählte Methode und die vorhandenen Computer-Kapazitäten, so kann eine gewisse Anzahl an Lösungsmittelmolekülen explizit in die quantenchemische Rechnung mit aufgenommen werden. Dieser Ansatz eignet sich gut zur Erfassung lokaler Effekte zwischen dem gelösten Stoff und dem Solvens, vernachlässigt aber den Einfluss, den das umgebende Solvens auf dieses „Supermolekül“ ausübt.

In Kontinuums- oder Reaktionsfeldmodellen wird die explizite Behandlung von lokalen Wechselwirkungen vollständig zugunsten einer gemittelten Störung des gelösten Systems aufgegeben. Das Solvatmolekül wird in diesen Verfahren in einen Hohlraum („cavity“) platziert und das Solvens als Kontinuum angesehen, das in Form eines Reaktionsfeldes auf das elektrostatische Feld des gelösten Moleküls „reagiert“. In modernen Varianten des ursprünglichen Onsager-Modells [27] wird das Lösungsmittel durch Punktladungen modelliert, die auf der Oberfläche des Hohlraums verteilt sind und bestimmte elektrische Eigenschaften besitzen.

Der kritische Punkt bei diesen Modellen ist die Wahl der Größe und Form des Hohlraums. In Polarized-Continuum-Modellen (PCM) von Tomasi et. al. [28] wird der Hohlraum zunächst

als Einhüllende sich überlappender Kugeln, die auf Atomen oder Atomgruppen zentriert sind, aufgebaut. Atomgruppen bestehen meist aus einem Schweratom ($>\text{He}$) und allen daran gebundenen Wasserstoffatomen. Die Kugelradien werden in der Regel von den Van-der-Waals-Radien der Atome abgeleitet. Es folgt eine Verfeinerung der Oberfläche mithilfe weiterer Kugeln, bis die so genannte „solvens-ausschließende“ Oberfläche aufgebaut ist (GEPOL-Methode [29]). Im letzten Schritt werden die Kugeln durch räumliche Polyeder ersetzt (Polygen-Verfahren [30]), so dass die Oberfläche des Hohlraums schließlich aus einer Vielzahl von Flächenelementen („tesserae“) besteht (Abbildung 4).

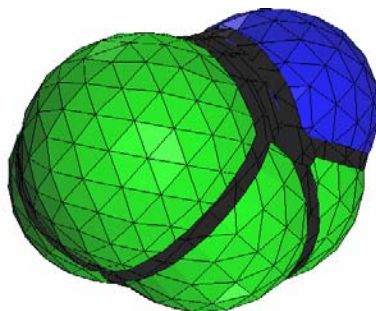


Abbildung 4. Räumliche Ansicht des Hohlraums um das 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexylium-Kation.

Auf jedem Flächenelement wird eine Punktladung platziert. Die Gesamtheit der Punktladungen stellt das Reaktionsfeld dar. Daraus lässt sich einerseits die Wechselwirkungsenergie zwischen Solvens und Solvat berechnen, andererseits wirkt es wiederum auf den elektronischen Hamiltonoperator ein. In Self-Consistent-Reaction-Field (SCRF-)Verfahren wird dieser Einfluss in einem iterativen Prozess berücksichtigt und die Lösung der modifizierten elektronischen Schrödingergleichung (Gl.(1.24)) berechnet. Aus der resultierenden Wellenfunktion lassen sich dann wiederum Moleküleigenschaften ableiten, in denen sich der Einfluss des Solvensfeldes widerspiegelt. Die Übertragung des PCM-Formalismus auf die Gradientenberechnung liefert außerdem die Möglichkeit zur Geometrieoptimierung mit Berücksichtigung des Solvens [31].

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_{RF})\Psi^{SCRF} = E^{SCRF}\Psi^{SCRF} \quad (1.24)$$

Die mittels PCM-Verfahren errechnete Freie Lösungsenthalpie ΔG_S lässt sich in so genannte elektrostatische und nicht-elektrostatische Beiträge separieren:

$$\Delta G_S = \Delta G_{es} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp} + \Delta G_{rep} \quad (1.25)$$

ΔG_{es} stellt die rein elektronische Energieänderung im Solvat selbst dar, während sich in den anderen drei Summanden die Freie Energie zur Bildung des Hohlraums (ΔG_{cav}) sowie die Dispersions- und Austausch-Wechselwirkungen zwischen Solvens und Solvat ausdrücken.

Einem ursprünglich von Klamt und Schürmann unter der Bezeichnung COSMO [32] eingeführten Modell folgend, werden in einem der modernsten Kontinuumsverfahren, dem Conductor-PCM (C-PCM, [33]), die Punktladungen durch „polarization charges“ repräsen-

tiert. Die Stärke der Punktladungen wird so skaliert, dass sich Reaktionsfeld und Molekülfeld auf der Oberfläche des Hohlraums gerade kompensieren.

Verlauf der Dissoziation im Solvens

Im PCM-Modell kann der Energieverlauf einer heterolytischen Bindungstrennung im Solvens auch dann stetig beschrieben werden, wenn die betrachtete Bindung signifikant länger als die Summe der Van-der-Waals-Abstände der beiden Bindungspartner wird und eine Aufspaltung in zwei getrennte Solvenshüllen (Abbildung 5) stattfindet [34]. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die verwendeten Hohlraumradien um Atome und Atomgruppen und andere Parameter während des gesamten Prozesses identisch bleiben, da es sonst zu Unstetigkeiten im Kurvenverlauf bzw. einem falschen asymptotischen Verhalten kommt.

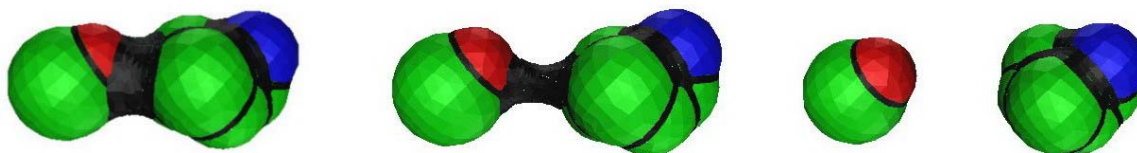


Abbildung 5. Spaltung der Solvenshülle (C-PCM, Methanol) im Verlauf der Dissoziation, dargestellt am Beispiel der Trennung einer O-C-Bindung für die Abstände $R=4,2$ Å (links), $6,0$ Å (Mitte) und $8,2$ Å.

Das C-PCM-Modell wurde mit Erfolg bei der Berechnung von Solvatationsenergien getestet und in die HF-, DFT- und einige Post-SCF-Routinen des Gaussian-Programmpakets integriert. Es hat sich als zuverlässige Methode zur Berechnungen von Solvatationsenergien organischer Moleküle etabliert und wird daher in dieser Arbeit eingesetzt.

Strukturen von Übergangszuständen im Lösungsmittel

Nähert sich ein Kation in der Gasphase einem Anion, so führt die Coulomb-Attraktion dazu, dass dieser Prozess in der Regel stark exotherm verläuft. Eine Energiebarriere liegt nur dann vor, wenn mit dem Annäherungsprozess erhebliche strukturelle Veränderungen in den Teilchen einhergehen. Im Lösungsmittel besitzt der Energieverlauf eine andere Charakteristik: Die höhere Solvatationsenergie der Ionen im Vergleich zum neutralen Produkt senkt deren Gesamtenergie derart ab, dass es sogar zu einem endothermen Reaktionsverlauf kommen kann. Die teilweise Öffnung der Solvathüllen um die getrennten Teilchen, bevor sie zu einer einzigen Hülle vereinigt werden, kann zur Entstehung einer Energiebarriere führen.

Bei der Suche nach der Struktur von Übergangszuständen derartiger Prozesse kann entweder eine Geometrieoptimierung unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Solvens durchgeführt werden oder eine separate Ermittlung der Gasphasen- und Solvatationsenergien erfolgen. Vom erstgenannten Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit abgesehen, da in entsprechenden Testrechnungen einerseits ein schlechtes Konvergenzverhalten zu beobachten war und andererseits nur eine sehr geringe Auswirkung auf die Geometrie des Übergangszustandes festgestellt wurde. Vielmehr wurden zunächst einzelne Strukturen entlang des Reaktionsverlaufs in der Gasphase ermittelt und anschließend deren Lösungsenergien berech-

net. Die Maxima der Lösungsenergie-Kurven zeigten die Reaktionskoordinaten der Übergangszustände an.

II.6 Thermodynamik und Kinetik

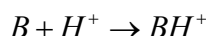
Die in einer ab initio-Rechnung ermittelte Gesamtenergie E eines Moleküls entspricht in der Thermodynamik der Inneren Energie U bei 0 K ohne Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie (ZPE). Die Enthalpie H ist die Summe aus der inneren Energie U , der Nullpunktschwingungsenergie und der vom System geleisteten Arbeit W . Unter der Annahme, dass nur Volumenarbeit vorherrscht und beteiligte Gase sich ideal verhalten, lässt sich W durch nRT ersetzen (universelle Gaskonstante $R=8,314$ J/K) und die Enthalpie eines Moleküls bei gegebenen äußeren Bedingungen p und T wie folgt darstellen:

$$H(p,T) = E + f \cdot ZPE + E_{VRT}(p,T) + nRT \quad (1.26)$$

Der Term E_{VRT} vereint Beiträge, die sich aus einer Berücksichtigung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Vibrations-, Rotations- und Translationsbewegung ergibt. Sein Wert wird in einer so genannten Thermochemie-Analyse ermittelt, die im Gaussian-Programmpaket standardmäßig in Verbindung mit einer Frequenzberechnung durchgeführt wird. Vom darin angegebenen Wert der „thermischen Korrektur zur Energie“ ist aber noch die Nullpunktschwingungsenergie zu subtrahieren, da diese in Gl. (1.26) in einem separaten Term berücksichtigt wird. Diese wird mit einem Faktor $f=0,9806$ [22] skaliert, um die Tatsache zu korrigieren, dass Schwingungen in der Thermochemie- und Frequenzanalyse lediglich in harmonischer Näherung erfasst werden.

Protonenaffinität

Die Protonenaffinität PA einer Verbindung B ist als negative Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ des Prozesses



definiert. Sie ist demnach

$$PA = -\Delta_R H = -(H_{BH^+} - H_B - H_{H^+}) \quad (1.27)$$

Aus Gl. (1.26) ergibt sich zu ihrer Berechnung (vgl. [35]):

$$PA_{calc} = RT - \Delta E - f \cdot \Delta ZPE - \Delta E_{VRT}(p,T) \quad (1.28)$$

Reaktionskontrolle

Für präparativ arbeitende Chemiker ist es oft von besonderem Interesse, ein bestimmtes Reaktionsprodukt in möglichst großer Ausbeute zu erhalten und potenzielle Nebenprodukte

zu vermeiden. Aus thermodynamischer Sicht kann diese Absicht vor allem durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen unterstützt werden. Hinter den besonders in der organischen Synthesechemie gebräuchlichen Begriffen der „thermodynamischen“ und der „kinetischen Reaktionskontrolle“ steht die Tatsache, dass der tatsächliche, beobachtete Ablauf einer Reaktion und die Produktverteilung vom Verhältnis der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Unter letzteren ist insbesondere der langsamste Schritt relevant, der gewöhnlich mit einer Aktivierungsbarriere verbunden ist und deshalb stark von der Temperatur und der Energie des Übergangszustandes abhängt.

Ist die mittlere thermische Energie der Edukt- und Produktmoleküle größer als die Aktivierungsenergien der interessierenden Reaktionswege, so findet eine Reaktion unter so genannter thermodynamischer Reaktionskontrolle statt. Das Erreichen des Übergangszustandes stellt dann energetisch kein Hindernis dar und der relative Anteil w_i der Produkte wird nur von den Differenzen der Reaktionsenergien $\Delta_R G$ bestimmt (Gl.(1.29)). Eine solche Prozessführung kann erreicht werden, indem bei hoher Reaktionstemperatur gearbeitet wird.

$$\ln w_i \propto \Delta_R G_i \quad (1.29)$$

Prozesse verlaufen dann unter kinetischer Reaktionskontrolle, wenn die mittlere thermische Energie der Eduktmoleküle den Aktivierungsenergien vergleichbar oder kleiner ist. In diesem Fall wird das Produktbild durch die Verhältnisse zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten k_i bestimmt. Nach Arrhenius (Gl.(1.30)) hängen diese bei einer gegebenen Temperatur von der Aktivierungsenergie $E_{a,i}$ und Frequenzfaktoren A_i ab.

$$k_i(T) = A_i \cdot e^{-E_{a,i}/RT} \quad (1.30)$$

Die relativen Anteile w_i der Reaktionsprodukte werden durch die Differenzen der $E_{a,i}$ festgelegt, sofern Differenzen in den Frequenzfaktoren A_i vernachlässigt werden (Gl.(1.31)).

$$\ln w_i \propto \Delta E_{A,i} \quad (1.31)$$

Diese Art der Reaktionskontrolle liegt dann vor, wenn die Temperatur so eingestellt wird, dass einige Reaktionsprodukte „gerade noch“ gebildet und beobachtet werden können, während andere Reaktionswege aufgrund ihrer höheren Aktivierungsenergie weniger oder gar nicht mehr beobachtbar sind.

II.7 Methodenvergleich

Reine Hartree-Fock-Rechnungen zur Bestimmung von Molekülgeometrien und Energien leiden unter dem Mangel, dass sie die Korrelationsenergie nicht berücksichtigen. Gerade diese kann aber eine entscheidende Größe in Prozessen darstellen, an denen konjugierte Verbindungen oder Übergangszustände beteiligt sind. Es ist daher notwendig und auch gängige

Praxis, zur Berechnung komplexer, organischer Reaktionen korrelationserfassende Methoden einzusetzen. Das Dichtefunktional B3LYP ist dafür bekannt, auf effiziente Weise gute Geometrien von Grund- und Übergangszuständen sowie gute Nullpunktschwingungsenergien zu liefern [6]. Es unterschätzt zwar die Stabilisierungsenergie in ausgedehnten, konjugierten Verbindungen systematisch [15], aber in weitaus geringerem Umfang als dies bei Hartree-Fock-Rechnungen der Fall ist. In MP2-Rechnungen wiederum wird, generell gesagt, eine zu große Korrelationsenergie erhalten [6]. In Reaktionen, bei denen ein größeres konjugiertes System entsteht, sind demnach zu hohe Stabilisierungsenergien die Folge.

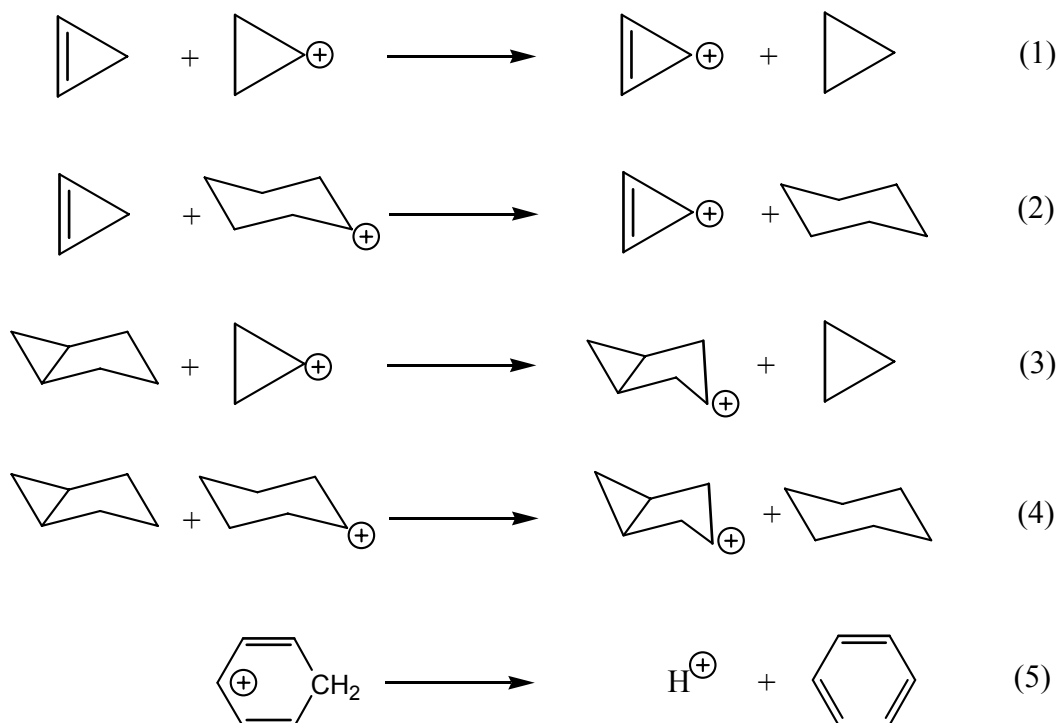


Abbildung 6. Reaktionen an kationischen Ringen, bei denen ein größeres zyklisch konjugiertes System ausgebildet wird: In Gleichungen 1-4 reagiert ein Cycloalkan oder Bicycloalkan mit einem klassischen, cyclischen Carbenium-Ion zu einem cyclisch konjugierten Cycloalkylium-Kation und einem Cycloalkan. Gleichung 5 stellt die Umkehrung der Protonierungsreaktion von Benzol dar. Die Verbindungen mit dem ausgedehnteren konjugierten System stehen jeweils auf der Produktseite.

Ob diese allgemeinen Aussagen auch auf die in dieser Arbeit behandelten cyclisch konjugierten Systeme zutreffen, sollte an einigen exemplarisch durchgeführten Berechnungen von Reaktionsenergien überprüft werden. In Analogie zu einer Untersuchung an homoaromatischen cyclischen Carbenen [36] bleibt in vier der fünf von uns betrachteten Testprozesse die Anzahl der verschiedenen, formalen Bindungstypen erhalten (Abbildung 6). Ausgangs- und Endverbindungen sind in derartigen „isodesmischen“ Reaktionen [37] strukturell so nah verwandt wie möglich. Da sich die Abweichungen der Methoden bei der Erfassung der Korrelation größtenteils herausheben, eignen sich derartige Prozesse besonders gut für die Untersuchung von Effekten, die nur durch Veränderung in der Konjugation hervorgerufen werden.

Tabelle 1. Reaktionsenergien $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$ der in Abbildung 6 dargestellten Prozesse 1-5 sowie Differenzen in den Stabilisierungsenergien $\Delta\Delta E^a$ zwischen verschiedenen Methoden und CCSD(T).

Reaktion	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	$\Delta\Delta E$			
		HF	B3LYP	BLYP	MP2
(1)	-266,7	-19,9	+21,1	+38,6	-15,2
(2)	-99,2	-43,1	+21,3	+43,7	-6,6
(3)	-203,4	+40,3	+14,4	+15,1	-22,1
(4)	-49,1	+17,0	+14,5	+20,1	-13,6
(5)	-785,0	+21,9	+7,5	+11,0	-23,8

a) allen Rechnungen liegen mittels B3LYP/6-31++G(d,p) optimierte Strukturen zugrunde

Nimmt man als Referenz die mittels der Coupled Cluster-Methode berechnete Reaktionsenergie, so bestätigen die von uns berechneten Reaktionsenergien die oben getroffenen Aussagen: Die Energiedifferenzen aus DFT- und MP2-Rechnungen weisen jeweils das umgekehrte Vorzeichen auf (Tabelle 1).

Ob eine Geometrieoptimierung mit MP2 zu signifikant anderen Strukturen als DFT führt, wurde an den Verbindungen **1a** - **3** und **11a** exemplarisch überprüft (Abbildung 7). Dabei wurden die Strukturen jeweils unabhängig mit beiden Methoden unter Verwendung des Basissatzes 6-31++G(d,p) optimiert und die Energien der so erhaltenen Geometrien anschließend mittels CCSD(T)-Rechnung mit gleicher Basis ermittelt. Es zeigten sich Energieunterschiede von weniger als 1 kJ/mol bei den Verbindungen **1a** bis **3** und weniger als 2 kJ/mol bei **11a**.

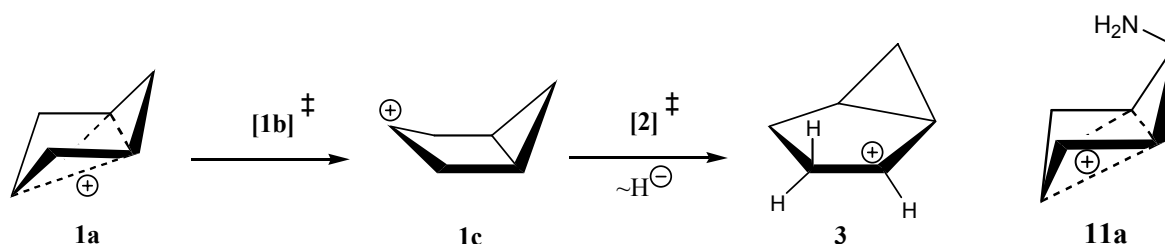


Abbildung 7. Die Resultate der Geometrieoptimierung von DFT und MP2 wurden am Beispiel der Strukturen von **1a**, **1b**, **1c**, **2**, **3** und **11a** verglichen. Die Bedeutung dieser Verbindungen wird in einem folgenden Abschnitt detailliert erläutert.

II.8 Verwendete Methoden

Zur Strukturberechnung von Molekülen, die den in dieser Arbeit betrachteten hinsichtlich Art und Größe vergleichbar sind, werden Dichtefunktional-Methoden seit einigen Jahren mit großem Erfolg angewendet. Der rechnerische Aufwand, den die vielfachen Energie- und Gradientenberechnungen im Verlaufe einer Geometrieoptimierung erfordern, wird durch die gute Skalierung der DFT-Verfahren mit der Systemgröße relativ gering gehalten.

Energiedifferenzen zwischen so ermittelten Strukturen stimmen zwar bereits recht gut mit experimentellen Werten überein, können aber nochmals verbessert werden, wenn sie mit Methoden ermittelt werden, welche die Elektronenkorrelation explizit und größenkonsistent berücksichtigen, wie MP2 oder besser noch Coupled Cluster. Deren enormer Rechenaufwand verhindert praktisch aber die Durchführung von Geometrieoptimierungen auf diesem Niveau.

Die jüngst entwickelten, deutlich effektiveren Local-CC-Methoden [38, 39] wurden nicht verwendet, da sie zu Beginn der vorliegenden Untersuchung noch nicht zur Verfügung standen.

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Berechnungen wurden aus oben genannten Gründen durchgängig nach folgendem Schema durchgeführt, soweit es nicht an entsprechender Stelle explizit anders angegeben ist:

Zur Strukturoptimierung wurde das Dichtefunktional B3LYP [8] eingesetzt. In allen Dichtefunktionalrechnungen wurde der Basissatz 6-31++G(d,p) [40] verwendet. Die aus B3LYP/6-31++G(d,p)-Rechnungen resultierenden Geometrien wurden in allen weiteren Berechnungen unverändert eingesetzt. Als Grundlage zur Ermittlung von Energiedifferenzen dienten CCSD(T)-Rechnungen, bei denen ebenfalls der Basissatz 6-31++G(d,p) Verwendung fand. Bedingt durch Beschränkungen in den Arbeits- und Festplattenspeicherkapazitäten der uns zur Verfügung stehenden Computersystemen und aus Gründen der Effizienz wurde bei Verbindungen wie HMes_2H^+ oder HMesAlCl_4 , die eine besonders hohe Anzahl von Valenzelektronen (> 65) sowie geringe oder keine Symmetrie aufwiesen, der um die diffusen Funktionen „++“ verringerte, kleinere Basissatz 6-31G(d,p) benutzt.

B3LYP-Frequenzberechnungen wurden durchgeführt, um stationäre Punkte der Energiehyperfläche über die Anzahl ihrer imaginären Schwingungsfrequenzen zu charakterisieren sowie um Schwingungsspektren und Nullpunktschwingungsenergien zu erhalten. Gingen letztere in die Berechnung von Energiedifferenzen ein, so wurde ihr Wert mit einem Faktor von 0,9806 [22] multipliziert. Die Berechnung der Frequenzen erfolgte mittels einer skalierten Kraftkonstantenmatrix, wobei Pulays SQM-Methode [23] Verwendung fand, bei der 11 Faktoren zum Einsatz kommen. Obwohl dieser Satz von Skalierungsfaktoren ursprünglich für eine andere Basis als die in dieser Arbeit verwendeten angepasst wurde, ergab er in von uns durchgeführten Testrechnungen an kleinen organischen Aromaten aus der NIST-Datenbank [22] stets bessere Resultate als eine einfache Multiplikation der Frequenzen.

Die Lösungsenergie eines Stoffes ergab sich als Differenz der B3LYP-Energien mit und ohne Solvens-Feld, wobei letzteres mit dem C-PCM-Modell [31] erfasst wurde. Für diese Rechnungen wurde durchgängig das Programmpaket Gaussian98 eingesetzt, um Unterschiede aufgrund geringer Abweichungen im implementierten PCM-Modell in den Versionen

Gaussian98 und Gaussian03 zu vermeiden. Die Radien der Hohlräume in den isolierten Anionen Chlorid und Methanolat wurden denjenigen gleichgesetzt, den diese Substituenten in der Neutralverbindung tragen.

Strukturen von Übergangszuständen wurden stets ohne Berücksichtigung eines Solvens ermittelt. Bei bimolekularen Reaktionen wurden systematisch Strukturen im Bereich des vermuteten Übergangszustands untersucht und anschließend deren B3LYP-Energien im Solvens berechnet. Die Struktur maximaler Energie im Solvens wurde dem Übergangszustand der Reaktion im Lösungsmittel gleichgesetzt.

Soweit nicht anders angegeben, beinhalten alle Reaktions- und Aktivierungsenergien eine Schwingungskorrektur mit einer um 0,9806 [22] skalierten Nullpunktschwingungsenergie. Energiewerte, in denen der Einfluss des Solvens berücksichtigt ist (ΔE_{solv} , $E_{\text{a,solv}}$), ergeben sich als Summe der Solvationsenergie (E_{solv}) und der CCSD(T)- bzw. B3LYP-Energie.

Angegebene Enthalpien stellen die Summe der elektronischen CCSD(T)-Gesamtenergie, thermischer Korrekturen bezüglich Translation, Rotation und Vibration sowie eines $p\Delta V$ -Terms dar. Unter Annahme idealer Gase gilt $p\Delta V = -\Delta nRT$. Es wurde eine Temperatur T von 298 K und ein Druck p von 1 atm angenommen. Die thermische Schwingungskorrektur beinhaltet eine um 0,9806 [22] skalierte Nullpunktschwingungsenergie.

Energien sind in kJ/mol, Wellenzahlen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in KM/mol angegeben. In Abbildungen und Tabellen sind die Nummern von Übergangszuständen in eckigen Klammern aufgeführt.

Für Coupled Cluster-Rechnungen wurde das Programmpaket MOLPRO [41], für DFT- und MP2-Rechnungen das Programmpaket GAUSSIAN [17, 18] eingesetzt. Benutzt wurden UNIX- und Linux-Systeme der Theoretischen Chemie der TU Kaiserslautern, des Regionalen Hochschulrechenzentrums Kaiserslautern (RHRK) und des Fraunhofer-Instituts für techno- und Wirtschaftsmathematik (ITWM). Die Nummerierung der Verbindungen bezieht sich in den Kapiteln III und IV nur auf das jeweils aktuelle Kapitel.

III Aminosubstituierte Trishomocyclopropenylum-Kationen

III.1 Einleitung und Fragestellung

III.1.1 Pharmakologische Relevanz von C₄-Diaminen

Im Mittelpunkt der Entwicklung eines modernen Arzneimittels steht die Optimierung einer so genannten Leitstruktur [42]. Dabei handelt es sich um eine Substanz, die zwar bereits eine biologisch erwünschte Wirkung besitzt, der aber für den therapeutischen Einsatz noch bestimmte Eigenschaften fehlen. Diese sollen im fertigen Medikament optimiert und die Nebenwirkungen minimiert sein. Beim Wirkstoffdesign wird versucht, durch Modifikation der Leitstruktur Einfluss auf deren Wirkstärke und Wirkspektrum zu nehmen. So ist für die Wechselwirkung mit dem Rezeptor stets eine spezielle Konformation des Substrats erforderlich. Werden Derivate mit verschiedenen, fixierten Konformationen eingesetzt und deren pharmakologische Wirksamkeiten verglichen, so kann man diejenige Konformation identifizieren, in der das Substrat die höchste Aktivität zeigt. Dabei wird oft deutlich, dass eine Fixierung der Konformation eine deutliche Erhöhung der Wirksamkeit zur Folge hat.

Viele wichtige und biologisch aktive Di- und Oligoamine besitzen flexible C₄-Einheiten zwischen ihren NH₂-Gruppen. Dazu gehören die für das Zellwachstum bedeutsamen Verbindungen Putrescin, Spermidin und Spermin sowie die Aminosäuren Ornithin, Citrullin und Arginin (Abbildung 8).

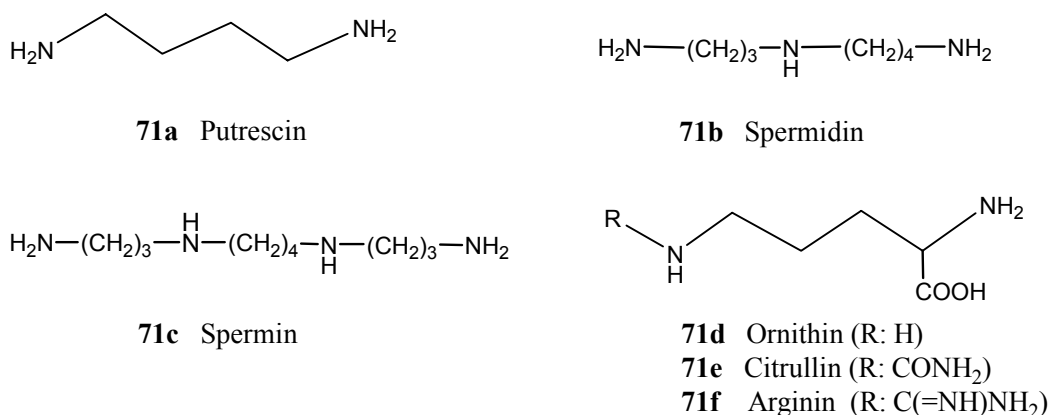


Abbildung 8. C₄-Einheiten enthaltende Di- und Oligoamine **71a-f**.

Auch in einigen pharmakologisch interessanten Neuentwicklungen wie dem Anti-depressivum Ipsapiron und dem 5-HT_{1A}-Antagonisten NAN-190 sowie dem lange bekannten Antimalariamittel Chloroquin (Abbildung 9) finden sich C₄-Diamin-Einheiten. In Untersuchungen zur Struktur-Wirkungs-Beziehung von NAN-190-Derivaten wurde gezeigt, dass eine Kohlenstoffkette aus vier Atomen die optimale Länge besitzt [43] und dass in der bioaktiven Form des Substrats eine lineare Anordnung vorliegt [44]. Letzteres geht aus Studien an Verbindungen hervor, in denen die Tetramethylen-Einheit Teil eines 1,4-Diaminocyclohexanringes (**72**) ist. Eine derartige Beschränkung der Flexibilität der C₄-Kette und die

Variation der Konfiguration der beiden Aminogruppen erlauben es, 1,4-Diaminobutan-Derivate mit unterschiedlichen, definierten N-N-Abständen zu imitieren.

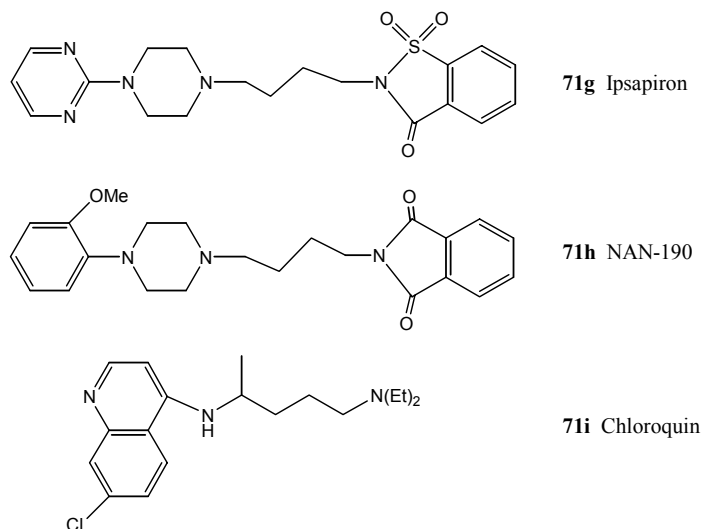


Abbildung 9. Pharmakologisch wirksame Substanzen mit C_4 -Diamin-Einheiten.

Eine Möglichkeit, die räumliche Anordnung zweier Substituenten noch stärker zu fixieren, bietet das Bicyclo[3.1.0]hexan-Gerüst (**73**) (Abbildung 10). Es wurde bereits erfolgreich bei Nucleosiden [45] und flüssigkristallinen Substanzen [46] eingesetzt, um den Einfluss der Konformation auf die biologischen bzw. physikalisch-chemischen Eigenschaften zu untersuchen.

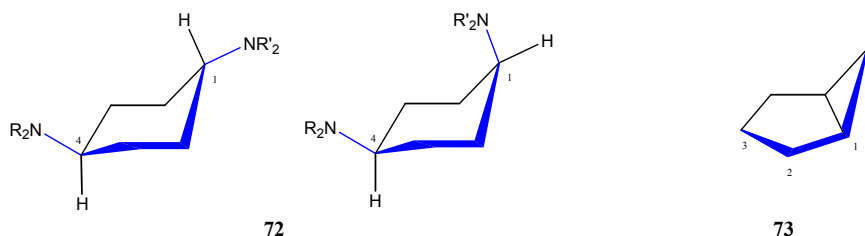


Abbildung 10. 1,4-E- und 1,4-Z-Diaminocyclohexan (**72**, links und Mitte) und Bicyclo[3.1.0]hexan (**73**).

Soll einer pharmakologisch relevanten Verbindung wie z.B. **71g-i** ein 1,4-Diaminobicyclo[3.1.0]hexan-Grundkörper (**74**) zugrunde gelegt werden, so ist es erforderlich, zwei Aminoreste in die Ringpositionen 3 und 6 des Bicyclus einzuführen. Dabei können prinzipiell vier diastereomere Verbindungen entstehen (Abbildung 11).

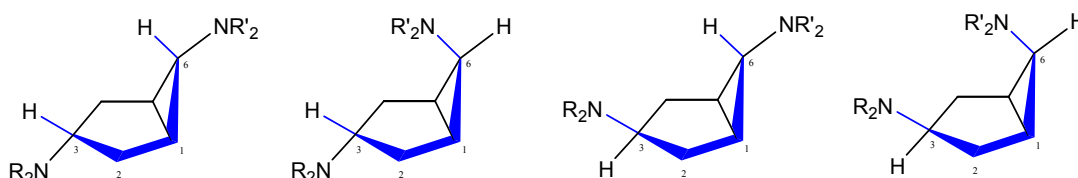


Abbildung 11. Konfiguration der beiden Aminosubstituenten in den vier Diastereomeren von Diaminobicyclo[3.1.0]hexan **74** (von links nach rechts): $3\alpha,6\alpha$ -, $3\alpha,6\beta$ -, $3\beta,6\alpha$ - und $3\beta,6\beta$.

III.1.2 Synthesewege

In den vergangenen Jahren wurden an der TU Kaiserslautern in der Arbeitsgruppe von E. Vilsmaier gezielt Zugänge zu allen vier möglichen Stereoisomeren der 3,6-Diaminobicyclo[3.1.0]hexane **74** entwickelt [47, 48]. Dabei stand das Interesse an hoch selektiven Synthesewegen im Vordergrund.

Bei der Synthese der Diamine **74** erfolgte die Einführung des zweiten Aminorestes in Ringposition 3 bislang stets durch reduktive Aminierung einer 3-Carbonyl-Verbindung [47, 48] und gelang nur beim Einsatz stark basischer Amine. Eine neue Darstellungsmöglichkeit, die derzeit untersucht wird, erlaubt die Einführung von schwächer basischen Aminen durch nucleophile Substitution (Abbildung 12). Dies erhöht die Bandbreite möglicher funktioneller Gruppen beträchtlich [49, 50].

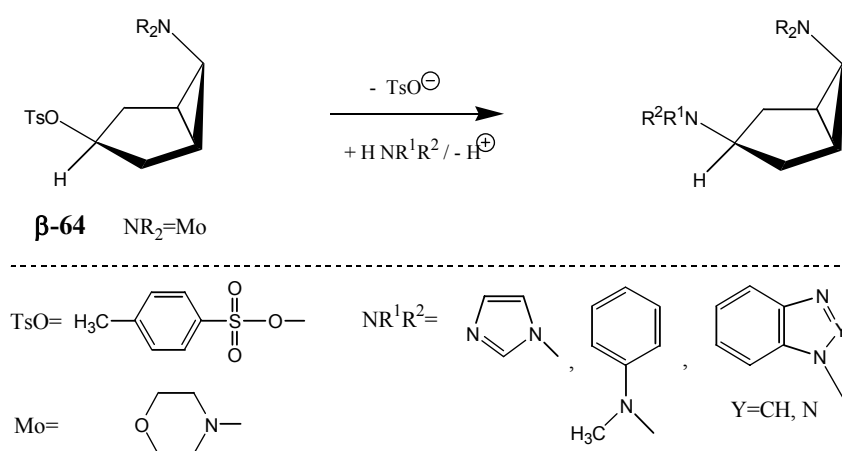


Abbildung 12. Einführung eines Aminorestes durch nucleophile Substitution in Ringposition 3.

Genaue Produktanalysen mittels ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie ergaben, dass die Reaktion hoch regio- und stereoselektiv verläuft, d.h. dass vorwiegend Verbindungen entstehen, bei denen sowohl die Konstitution als auch die Konfiguration erhalten bleibt.

III.1.3 Mechanismus der nucleophilen Substitution

Bereits Winstein [51-53] hatte beobachtet, dass 3 β -Tosyl-bicyclo[3.1.0]hexan **$\beta\text{-52}$** in einer Acetolyse unter vollständiger Retention der Konfiguration reagiert und aus dem 3 α -Stereoisomer **$\alpha\text{-52}$** neben geringen Anteilen von Eliminierungsprodukten vorwiegend das Produkt mit 3 β -Konfiguration wird (Abbildung 13).

Die von ihm postulierte ionische Zwischenstufe **1a** konnte später spektroskopisch nachgewiesen werden [54, 55] und war Gegenstand einiger theoretischer Untersuchungen [56-58]. Die beobachtete Regio- und Stereochemie sowie die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Solvolyse führte Winstein [59] auf die besonderen Eigenschaften der Verbindung **1a** zurück, die auch als nicht-klassisches, trishomokonjugiertes Cyclopropenylium-Kation bezeichnet wird.

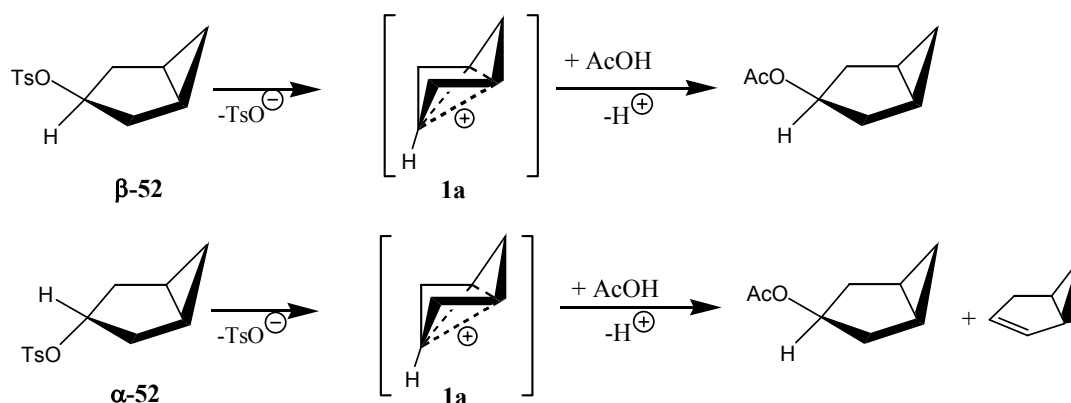


Abbildung 13. Klassisches Experiment von Winstein: Acetolyse von 3-Tosyl-bicyclo[3.1.0]hexan-Diastereomeren führt über die gleiche Zwischenstufe **1a** spezifisch zum 3 β -substituierten Produkt. Aus $\alpha\text{-52}$ entsteht in geringen Anteilen auch das Produkt der Eliminierung.

Vilsmaier et al. wurden durch die Analogie der Stereochemie in ihren und Winsteins Arbeiten veranlasst, Solvolysereaktionen an aminosubstituierten Bicyclen durchzuführen. Dabei erhofften sie sich, durch Analyse des jeweiligen Produktbildes Erkenntnisse über den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus zu erhalten. Als Ergebnis der Methanolyse von 3 β -chlor-substituierten 6 β -Morpholin-bicyclo[3.1.0]hexanen erhielten sie ausschließlich das Produkt der Substitution unter Retention am Ringkohlenstoff C(3) (Abbildung 14) und damit das gleiche Produktbild wie Winstein. Die Solvolysen unterscheiden sich aber in ihrer Regiochemie: Während in Winsteins Experimenten die Substitution gleichermaßen an den Atomen C(1), C(3) und C(5) stattfand und zu drei entarteten Regioisomeren führte, erfolgte der Austausch des Chlorsubstituenten bei der Methanolyse der aminosubstituierten Verbindungen regiospezifisch, d.h. ausschließlich an Kohlenstoffatom C(3).

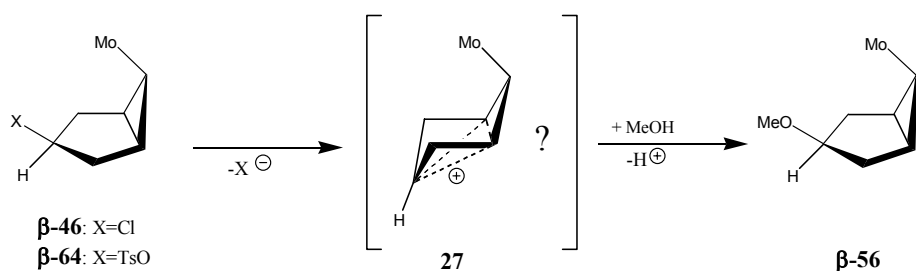


Abbildung 14. Methanolyse von 3 β -substituierten 6 β -Morpholin-bicyclo[3.1.0]hexanen.

Die entsprechende Solvolyse eines α -substituierten Eduktes wurde bislang nicht durchgeführt. Erwähnenswert ist jedoch, dass die Arbeitsgruppe Vilsmaier das Diastereomer $\alpha\text{-46}$ als Zerfallsprodukt einer Chlorsulfinylverbindung beobachtete und dieses bei Basenzugabe zum Tricyclus **26c** reagiert (Abbildung 15) [60].

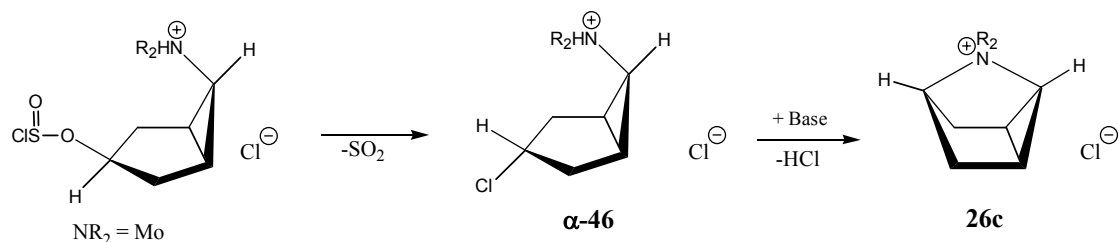


Abbildung 15. SO_2 -Eliminierung einer Chlorsulfonylverbindung führt über $\alpha\text{-46}$ zum Azoniatricyclin 26c.

III.1.4 Fragestellung

Die experimentell beobachtete Regio- und Stereochemie der Solvolyse der amino-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate $\beta\text{-46}$ und $\beta\text{-64}$ lässt zwar die Existenz einer trishomokonjugierten kationischen Zwischenstufe 27 vermuten, doch zur schlüssigen Verifikation dieser Hypothese ist eine zusätzliche, theoretische Untersuchung des Reaktionsverlaufs nötig. Außerdem ist für die Experimentatoren von Interesse, welche weiteren Reaktionsmöglichkeiten einem Amino-Trishomocyclopropenylum-Kation zur Verfügung stehen und ob sich dadurch neue Synthesewege zu bestimmten Verbindungsklassen eröffnen.

Bisherige theoretische Arbeiten zu Bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Kationen hatten, abgesehen von Untersuchungen an Bicyclen, in denen eine CH -Gruppe durch ein Heteroatom ersetzt wurde [58], ausschließlich den unsubstituierten Grundkörper 1a zum Gegenstand. Substituenten tragende Trishomocyclopropenylum-Kationen wurden jedoch bislang nicht untersucht. Daher stellt sich die Frage, welchen Einfluss der Aminosubstituent in Verbindungen wie 27 auf die elektronischen Eigenschaften, die geometrische Struktur und die Reaktivität des konjugierten Ringsystems hat. Insbesondere ist von Interesse, ob die von ihm ausgehende Störung hinreichend groß ist, um einen gänzlich anderen Verlauf nucleophiler Substitutionsreaktionen zu bewirken oder ob die Regio- und Stereochemie der des unsubstituierten Grundkörpers entspricht. In diesem Zusammenhang ist auch die Frage relevant, unter welchen Bedingungen sich überhaupt ein Trishomocyclopropenylum-Kation ausbildet, d. h. welchen Verlauf die Dissoziation der Ausgangsverbindungen nimmt.

In quantenchemischen Rechnungen soll in der vorliegenden Arbeit der Verlauf der Methanolyse von substituierten 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexanen untersucht werden. Als Modellreaktion dient eine nach einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus verlaufende nucleophile Substitution am 6 β -Amino-3-chlor-bicyclo[3.1.0]hexan (Abbildung 16), wobei drei Einzelschritte betrachtet werden: Die Dissoziation eines 3 α - bzw. einer 3 β -chlor-substituierten Eduktes 44 unter Bildung einer kationischen Zwischenstufe, deren mögliche Isomerisierungs-Reaktionen und der Angriff eines Nucleophils auf das intermediäre Kation.

Die Prozesse werden unabhängig voneinander und zunächst als uni- bzw. bimolekular ablaufende Gasphasenreaktionen behandelt. Der Einfluss eines Lösungsmittels auf die Relativenergien der stationären Zustände wird dann unter Verwendung eines Kontinuum-Modells in separaten Rechenschritten erfasst.

Die Benutzung eines Chlor-Restes und die Beschränkung auf einen unsubstituierten Amino-rest NH_2 ermöglichen den durchgängigen Einsatz des rechenintensiven CCSD(T)-Verfahrens. Neben Methanol wird auch ein Methanolat-Anion als potenzielles Nucleophil berücksichtigt, da die bisher bekannten experimentellen Fakten zum Teil aus Methanolysen unter basischen Bedingungen stammen.

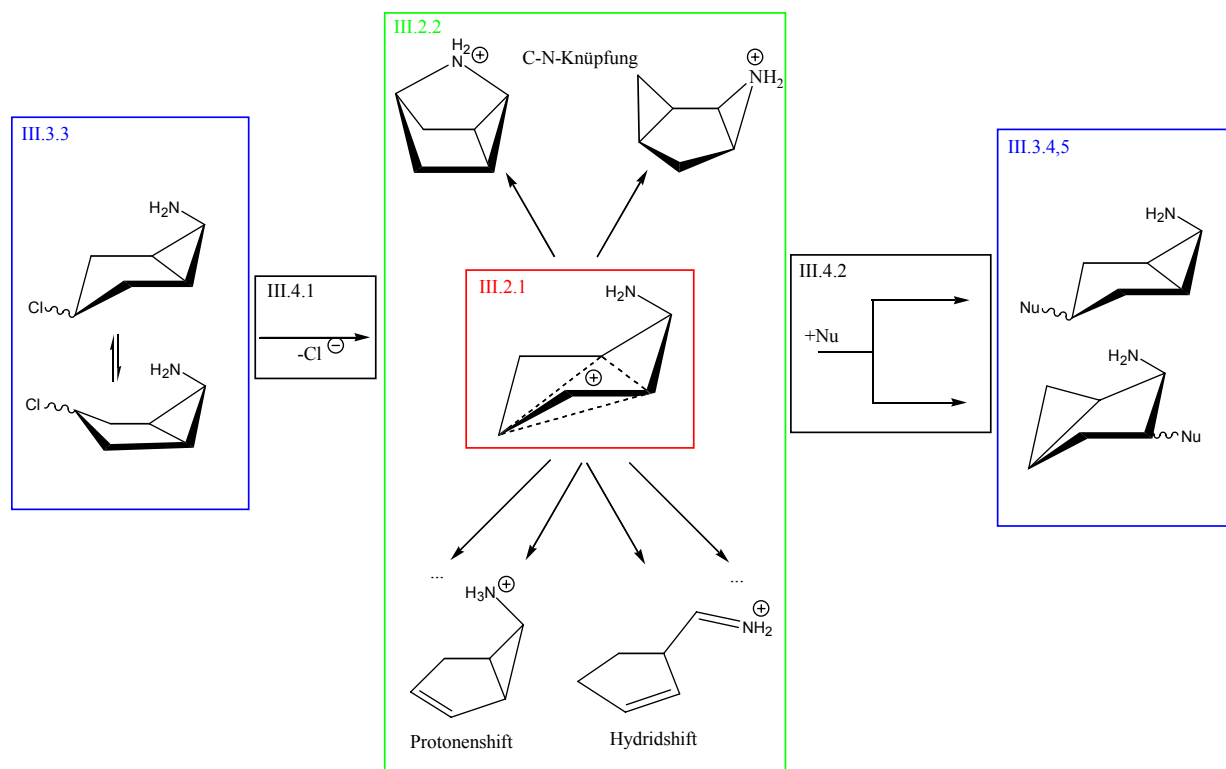


Abbildung 16. Übersicht über die wichtigsten in den Abschnitten II. bis IV. der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungen und Prozesse.

III.1.5 Gliederung

Im Folgenden werden zunächst die elektronischen Eigenschaften unsubstituierter und amino-substituierter Trishomocyclopropenyl-Kationen dargelegt sowie deren Isomerisierungs-Reaktionen untersucht (Kap. III.2). Dabei werden die Übergangszustände und Produkte möglicher Konformationswechsel, Hydridverschiebungen sowie intramolekularer Protonen-transfers vorgestellt. Anschließend folgt eine Betrachtung der Strukturen und Energien der Ausgangs- und Endverbindungen der nucleophilen Substitution (Kap. III.3). Dies sind in 3-Position chlor- oder methoxy-substituierte 2 β - und 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexane sowie die Produkte einer Monoprotonierung der Methoxyverbindungen. Die für Dynamik und Kinetik der Substitutionsreaktion interessanten Energieprofile der Dissoziation der Edukte sowie der nucleophilen Angriffe auf die Zwischenstufe werden in Kapitel III.4 behandelt. Abschließend werden die Ergebnisse der vorliegenden theoretischen Untersuchung zusammengefasst und experimentellen Fakten gegenübergestellt (Kap. III.5).

III.2 Kation-Zwischenstufen

III.2.1 Das Trishomocyclopropenylum-Kation

a) Eigenschaften

In homo- (oder iso-) konjugierten Kationen besteht eine konjugative Wechselwirkung zwischen einem unbesetzten Orbital eines positiv geladenen Kohlenstoffatoms und einem besetzten Bindungsorbital, die voneinander durch eine Methylengruppe getrennt sind (Abbildung 17, links). Liegen zwei oder drei Methyleneinheiten vor, so bezeichnet man dies als Bishomo- oder Trishomokonjugation. Generell begünstigt die Stabilisierung isokonjugierter Kationen die Ablösung einer Abgangsgruppe X^- in geeigneter Position (Abbildung 17, rechts), d.h. sie erhöht die Geschwindigkeit dieser Bindungstrennung um mehrere Zehnerpotenzen. Dies kann entscheidenden Einfluss auf die Stereochemie einer Substitutionsreaktion haben [61]. Im abgebildeten Fall ist die benachbarte π -Bindung verantwortlich für diese so genannte „anchimere Reaktionsbeschleunigung“.

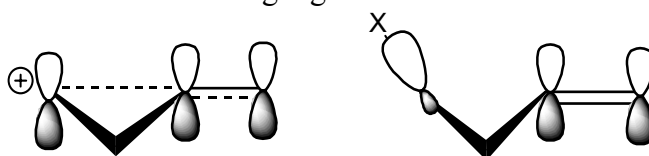


Abbildung 17. Homokonjugation

Überbrückt man je zwei benachbarte Kohlenstoffatome im aromatischen Cyclopropenylum-Kation (Abbildung 18, oben) durch eine Methyleneinheit, so resultiert das Trishomocyclopropenylum-Kation (THCP) **1a** (Abbildung 18, unten). In diesem besteht eine cyclische Konjugation, die sich über drei chemisch äquivalente Kohlenstoffzentren erstreckt, die jeweils durch eine CH_2 -Einheit voneinander getrennt sind. Von einer bicyclischen Struktur mit einer Cyclopropan-Einheit ausgehend kann man die dem kationischen Zentrum gegenüber liegende σ -Bindung als die Nachbargruppen ansehen, die formal die Elektronen liefert, aus denen im Kation die 3-Zentren-2-Elektronen Bindung aufgebaut wird, die auch das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) darstellt.

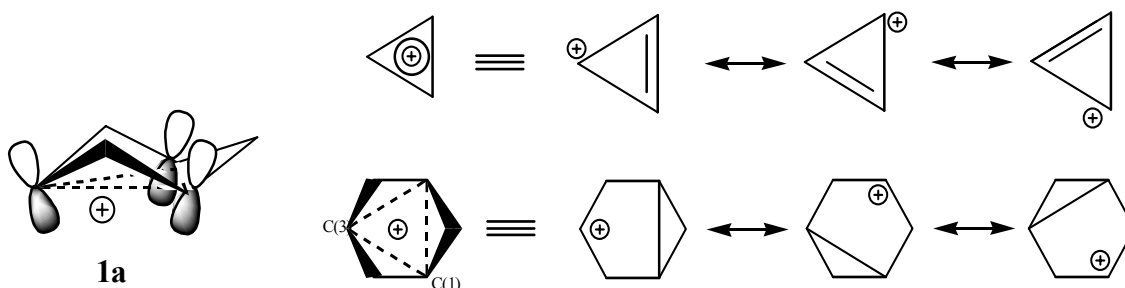


Abbildung 18. Mesomere Formulierung des Cyclopropenylum-Kations (oben) und des THCP-Kations **1a**. Links eine Seitenansicht von **1a**.

Die nicht-planare Struktur des Kations hat zur Folge, dass die Überlappung der drei Kohlenstoff-p-Orbitale, die das HOMO bilden, auf der Unterseite des Ring-Sessels stärker ist

als auf der Oberseite. Die α - und β -Positionen an C(1), C(3) und C(5) sind somit stereochemisch, z.B. hinsichtlich eines nucleophilen Angriffs, nicht äquivalent. Auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Dissoziation hat diese elektronische Struktur des Kations entscheidenden Einfluss: nur die Ablösung einer Abgangsgruppe aus β -Position führt (direkt) zum Trishomocyclopropenyl-Kation **1a** und ist anchimer beschleunigt.

b) Isomere

Konformationswechsel: Vom Sessel zum Halbsessel

Die elektronische Stabilisierung im THCP-Kation **1a** verringert sich deutlich, wenn die für die Konjugation günstige Faltung des Ringes nicht mehr gegeben ist. Bei Aufweitung des Faltungswinkels vom Sessel **1a** zur Halbsesselspezies **1c** steigt die Energie um rund 67 kJ/mol an (Tabelle 2 und Abbildung 34). Die Barriere für diesen Prozess beträgt CCSD(T)//B3LYP-Rechnungen zufolge rund 103 kJ/mol und stimmt sehr gut mit der bereits von Cremer [62] mit störungstheoretischen Verfahren (MP4) ermittelten Höhe von ca. 106 kJ/mol überein.

Im Feld eines polaren Solvens erniedrigt sich die Barriere für das Aufklappen des Sessels (**1a** \rightarrow **1b**) geringfügig; das Falten des Halbsessels (**1c** \rightarrow **1b**) hingegen ist deutlich ungünstiger als in der Gasphase, weil die stärkere Lokalisation der positiven Ladung im klassischen Kation **1c** mit einer erhöhten Solvatationsenergie einhergeht.

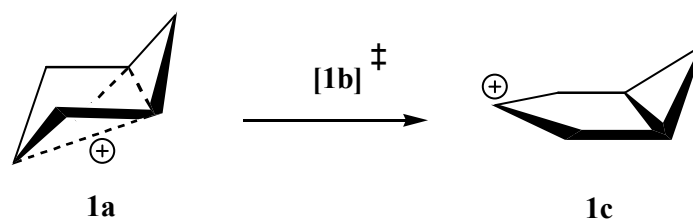


Abbildung 19. Konformationswechsel im THCP-Kation **1a**: In der extremen Sessel-Konformation **1a** beträgt der Faltungswinkel $\alpha_1=89^\circ$, im Übergangszustand der Umklappbewegung (**1b**) 144° , im Halbsessel **1c** 187° . Weitere Strukturdaten siehe Tabelle 17.

Wie im Methodenteil erläutert, kann von den CCSD(T)-Rechnungen die höchste Genauigkeit erwartet werden. Sie dienen daher im Folgenden immer als Referenz. B3LYP-Dichtefunktionalrechnungen liefern hingegen eine nur ungenügende energetische Beschreibung des konjugierten kationischen Systems und ergeben eine etwa 20 kJ/mol geringere Barrierenhöhe für diesen Prozess. Wird die Korrelation im THCP-System hingegen überschätzt, wie dies in MP2-Rechnungen der Fall ist, so folgt eine um 20 kJ/mol höhere Aktivierungsenergie.

Im neutralen Bicyclo[3.1.0]hexan **31** ist dagegen die Wannenkonformation **31c** laut unseren Coupled Cluster-Rechnungen (Abschnitt III.3.1) und in Übereinstimmung mit bekannten theoretischen und experimentellen Untersuchungen [46, 62] ca. 12 kJ/mol günstiger als die Sessel-Konformation **31a**.

Tabelle 2. Aktivierungsenergien beim Übergang zwischen dem THCP-Kation **1a** und dem Bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Kation **1c** ohne (E_a) und mit ($E_{a,solv}$) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Prozess	$E_{a,MP4}^a$	$E_{a,MP2}^b$	$E_{a,B3LYP}^b$	$E_{a,CCSD(T)}^b$	$E_{a,CCSD(T)}$	E_{solv}	$E_{a,solv}$
1a → 1b	106,3	134,5	93,9	112,5	102,7	-2,2	100,5
1c → 1b	36,0	35,1	37,2	33,2	36,0	5,7	41,6

a) [62], MP4SDQ//MP2/6-31G(d), Nullpunktsenergien mit HF/6-31G(d) und skaliert mit 0,87; b) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

Angesichts der geringen sterischen Unterschiede zwischen der Neutralverbindung und dem Kation ist die Hauptursache für die Absenkung der Energie von **1a** relativ zu **1c** offensichtlich in der Trishomokonjugation zu sehen, die in der Sessel-Konformation vorliegt. Nur in dieser Anordnung der Ringkohlenstoffe kann sich das energetisch günstige HOMO ausbilden, das sich über die drei Zentren C(1), C(3) und C(5) erstreckt und eine verstärkte Überlappung unterhalb des Rings zeigt. Während des Aufklappens des Ringes nimmt die Ladungslokalisation zu, bis Struktur **1c** erreicht wird. Dort liegt eine lokalisierte C-C-Bindung zwischen C(1) und C(5) sowie ein Atom C(3) mit stark positiver Partialladung vor (Abbildung 20 und Tabelle 17).

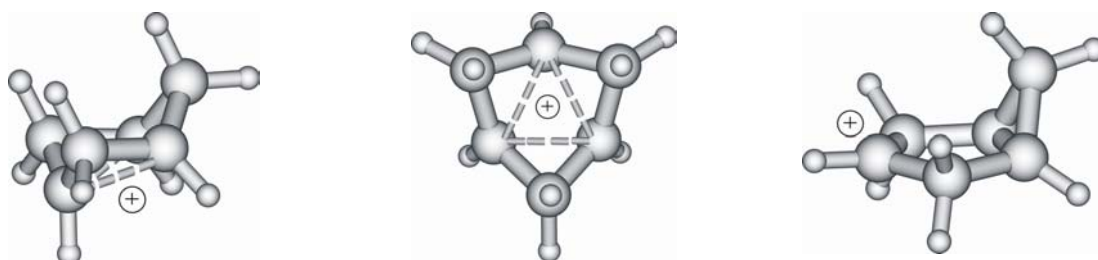


Abbildung 20. Die stabilen Konformere des THCP-Kations **1a** (ganz links Seitenansicht, daneben Blick entlang Symmetrieachse) und des Bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Kations **1c**. Die Formulierung als Trishomocyclopropenylum-Kation ist nur zutreffend, wenn das Kation in Sessel-Konformation vorliegt. Im Halbsessel **1c** (rechts) hingegen liegt ein klassisches Carbeniumion mit lokalisierter Ladung und einer Cyclopropan-Einheit vor.

Die aus Mulliken- und NBO-Populationsanalysen erhaltenen Partialladungen bestätigen dies (Abbildung 21): Während im THCP-Kation die positive Ladung über alle Kohlenstoffzentren nahezu gleich verteilt vorliegt, ist in der Halbsesselstruktur die positive Ladung eindeutig auf C(3) am höchsten. Die (verlässlichere, siehe Methodenteil) NBO-Analyse gibt besonders deutlich wider, dass C(1) und C(5) nunmehr gesättigte tertiäre Kohlenstoffatome mit geringen Partialladungen sind. Die NAO-Bindungsordnungen [25] beschreiben den Halbsessel ebenfalls als klassisches Carbeniumion, in dem alle Ringkohlenstoffatome durch C-C-Einfachbindungen verbunden sind.

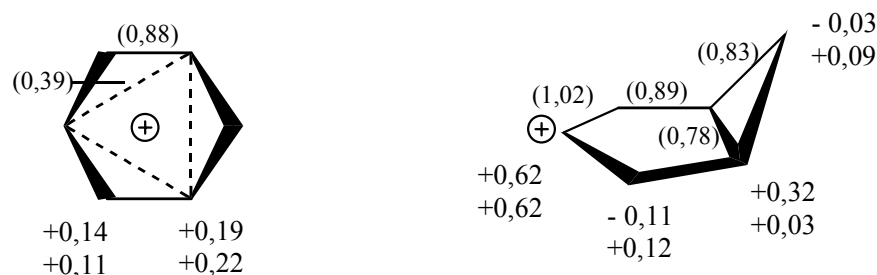


Abbildung 21. Partialladungen nach Mulliken (jeweils oberer Wert) und NBO (jeweils darunter) in Sessel **1a** (links) und Halbsessel **1c** (rechts). Angegeben sind jeweils die über die gesamte CH bzw. CH₂-Gruppe summierten Werte. In runden Klammern NAO-Bindungsordnungen.

Isomerisierung durch Hydridverschiebung

1,2-Hydridverschiebungen sind typische Reaktionen in Carbeniumionen. Sie bewirken eine Stabilisierung, indem sie den positiven Ladungsschwerpunkt zu einem höher alkylsubstituierten Kohlenstoffzentrum hin verlagern. Eine notwendige Voraussetzung für einen energetisch tief liegenden Übergangszustand bei einer 1,2-Hydridverschiebung ist eine günstige Geometrie in der Umgebung des wandernden H-Atoms. Dies bedeutet, dass eine hinreichend große räumliche Überlappung des C-H-Bindungsorbitals mit dem unbesetzten Orbital am kationischen Kohlenstoff vorliegen sollte [63] (Abbildung 22).

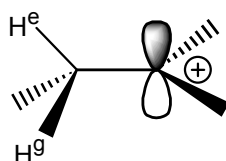


Abbildung 22. Für einen Hydridshift stellt eine ekliptische Orientierung zwischen einer C-H-Bindung und einem unbesetzten p-Orbital am benachbarten, kationischen Kohlenstoffatom eine günstige (C-H^e) Anordnung dar, eine gestaffelte Orientierung (C-H^g) hingegen eine ungünstige.

Im Sessel **1a** liegen die nötigen strukturellen Bedingungen für einen 1,2-Hydridshift unter Erhalt der Konformation nicht vor. Erst im klassischen Kation **1c** mit seiner Halbsesselkonformation kann eine Hydridverschiebung über eine niedrige Energiebarriere stattfinden (Abbildung 23). Cremer [62] ermittelte für diesen Prozess in MP4-Rechnungen eine sehr flache Barriere von 3,3 kJ/mol und eine deutliche Stabilisierung um 80,4 kJ/mol (Tabelle 3).

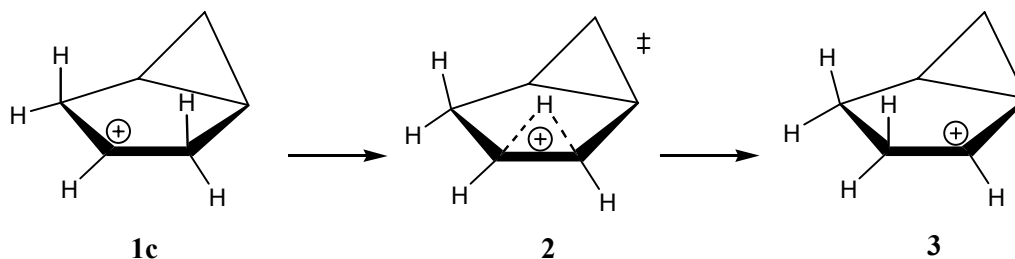


Abbildung 23. 1,2-Hydridverschiebung in **1c** über den Übergangszustand **2** zum Kation **3**.

CCSD(T)//B3LYP-Rechnungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit kamen qualitativ zum gleichen Ergebnis, lieferten aber etwas größere Energiebarrieren. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich die Reaktionsbarrieren im polaren Solvens sehr stark auf ca. 41 kJ/mol erhöhen, da der Übergangszustand **2** eine deutlich geringere Solvatationsenergie aufweist als die beiden Reaktanden (Tabelle 3). Die Stabilisierung beim Übergang von **1c** zu **3** verringert sich im Solvens auf 61,4 kJ/mol, da das Produkt eine stärkere Ladungsdelokalisation aufweist.

*Tabelle 3. Energiebarrieren des Hydridshifts im Bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Kation **1c** ohne (E_a) und mit ($E_{a,solv}$) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.*

Reaktion	$E_{a,MP4}^a$	$E_{a,MP2}^b$	$E_{a,B3LYP}^b$	$E_{a,CCSD(T)}^b$	$E_{a,CCSD(T)}$	E_{solv}	$E_{a,solv}$
1c → 2	3,3	3,4	16,6	9,4	8,7	32,3	41,0
3 → 2	83,7	101,1	100,0	101,2	92,3	10,1	102,4

a) [62], MP4SDQ//MP2/6-31G(d), Nullpunktsenergien berechnet auf HF/6-31G(d)-Niveau und skaliert mit 0,87; b) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

Homokonjugation in Verbindung 3

Der Energiegewinn bei der Umwandlung eines sekundären in ein tertiäres Carbeniumion beträgt typischerweise nicht mehr als 67 kJ/mol [64, 65]. Im hier vorliegenden Fall findet hingegen eine Stabilisierung von rund 84 kJ/mol beim Übergang von **1c** und **3** statt, so dass die Gesamtenergie von **3** sogar unter der des trishomokonjugierten Aromaten **1a** liegt. Die hohe Stabilisierung in Verbindung **3** kann nicht adäquat erklärt werden, wenn diese als klassisches Carbeniumion mit lokalisierter Ladung auf C(2) und einer Einfachbindung zwischen C(1) und C(5) formuliert wird.

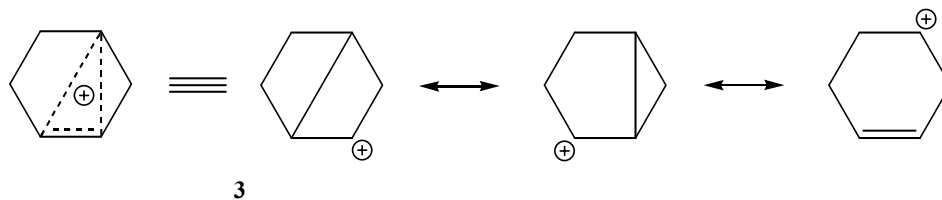


Abbildung 24. Mesomere Formulierung des Kations **3**.

Eine Inspektion der von Cremer [62] und uns berechneten Bindungslängen (Tabelle 17) in **3** zeigt auch, dass eine stark verkürzte C(1)-C(2)- und eine verlängerte C(1)-C(5)-Bindung vorliegt. Dies spricht für eine Formulierung als (tris-) homokonjugiertes Kation mit einer Ladungsdelokalisation über C(1), C(2) und C(5) (Abbildung 24) und zeigt die Ursache für die hohe Stabilisierung in Verbindung **3**.

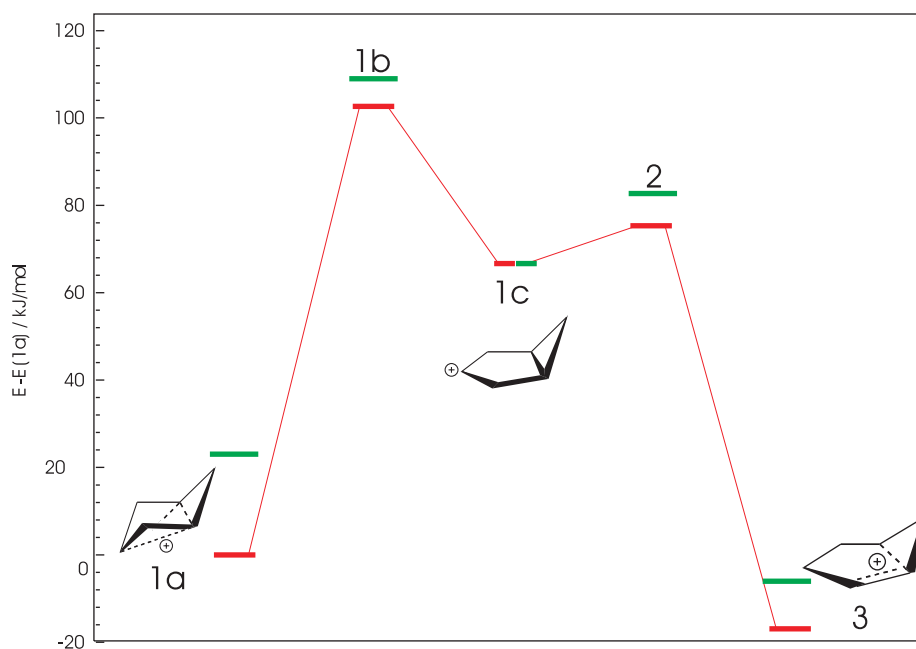


Abbildung 25. Termenergien der Spezies **1a**, **1c** und **3** sowie der Übergangszustände der Umwandlungen. Werte aus CCSD(T)-Rechnungen. Unverbundene, grüne Striche entsprechen B3LYP-Relativenergien $E-E(1c)$.

III.2.2 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Verbindungen

a) Eigenschaften

Struktur

Die Einführung eines Aminosubstituenten am C(6)-Atom in **1a** hat eine Verminderung der Symmetrie von C_{3v} zu C_s zur Folge. Die berechneten C-C-Bindungslängen in **11a** und **26a** ändern sich durch die Substitution jedoch um weniger als 1 pm gegenüber dem Grundkörper, so dass der C₆-Ring auch in diesen Verbindungen nahezu C_{3v} -Symmetrie besitzt.

Partialladungen

Mulliken- und NBO-Populationsanalysen zeigen, dass sich die Partialladungen auf den Ring-Kohlenstoffatomen in den beiden aminosubstituierten Verbindungen ebenfalls nicht wesentlich von denen der unsubstituierten Verbindung **1a** (Abbildung 26) unterscheiden. Der Einfluss der NR₂-Gruppe auf die Ladungsverteilung beschränkt sich weitgehend auf die Gruppe C(6)-H. Die NBO-Analyse zeigt an dieser Stelle mit +0,10 den stärksten Ladungstransfer. Außerdem beschreibt sie einen geringen, konstanten Ladungsübertrag von etwa +0,08 vom Ring auf den Aminosubstituenten.

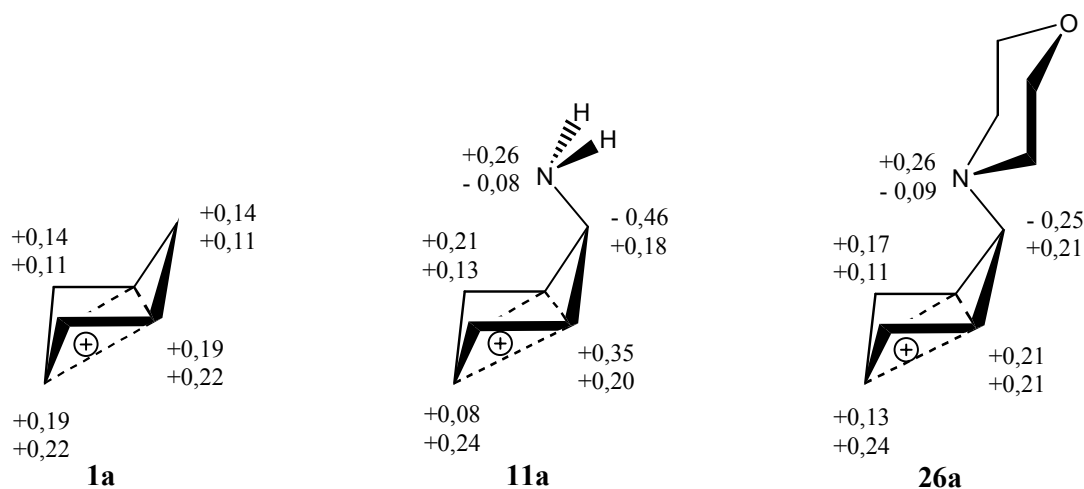


Abbildung 26. Aus B3LYP-Rechnungen erhaltene (über die gesamte CH, CH₂ bzw. NR₂-Gruppe summierte) Partialladungen nach Mulliken (jeweils oberer Wert) und NBO (darunter) im Grundkörper **1a** (links) und in den aminosubstituierten THCP-Verbindungen **11a** (Mitte) und **26a** (rechts).

Die bekanntermaßen weniger verlässliche Mulliken-Analyse liefert stärkere Ladungverschiebungen zwischen den Kohlenstoffzentren und einen Transfer von +0,2 bis +0,3 zum Aminosubstituenten. Insbesondere die stark negativen Partialladungen auf C(6) erscheinen wenig plausibel.

Molekülorbitale

Eine Gegenüberstellung der entsprechenden Grenzorbitale des konjugierten Systems zeigt, dass ein Aminosubstituent einen verschwindend geringen Einfluss auf die räumliche Struktur der Orbitale des konjugierten Systems hat (Abbildung 28).

Bemerkenswert an der energetischen Abfolge ist lediglich eine schwache Aufspaltung des in **1a** entarteten LUMO um 0,015 Hartree (rund 40 kJ/mol) bei Aminosubstitution an C(6) sowie ein in der Reihe **1a** – **11a** – **26a** leicht zunehmender Energieeigenwert des totalsymmetrischen a_σ -Orbitals (Abbildung 27). Die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffs mit diesem Molekülorbital (MO) ist demzufolge nicht sehr stark und stellt keine signifikante Störung der lokalen C_{3v} -Symmetrie der Elektronenverteilung des konjugierten Systems dar. Der Anstieg der Eigenwerte des e_a -MO kann durch die repulsive Wechselwirkung mit dem $\sigma(N-R)$ -MO gleicher Symmetrie erklärt werden.

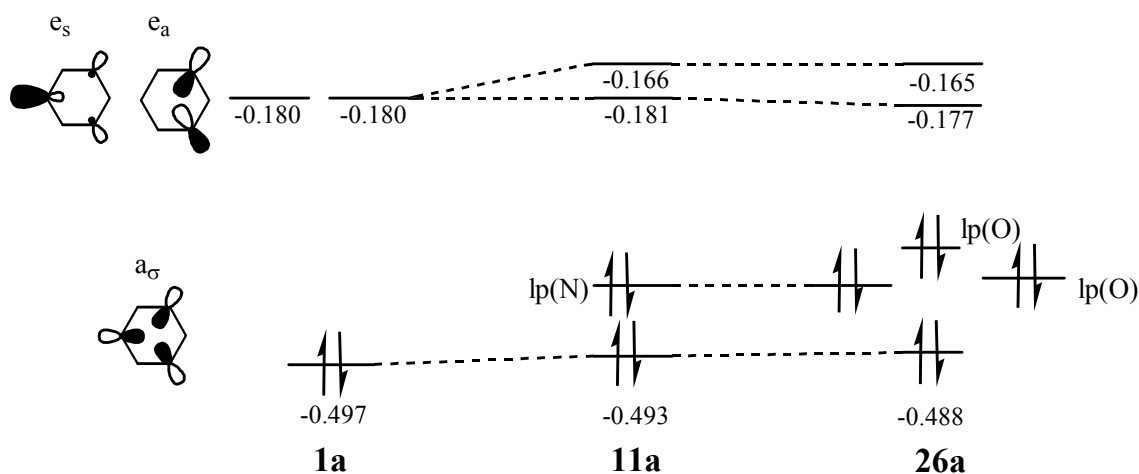


Abbildung 27. Energetische Abfolge der Grenzorbitale der trishomokonjugierten Verbindungen **1a**, **11a** und **26a** (Energieeigenwerte aus B3LYP-Rechnungen; Angaben in Hartree). Im unsubstituierten System stellt die totalsymmetrische Kombination von drei C-2p-Orbitalen das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, a_σ) dar. Das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) ist entartet. Die Energieeigenwerte der einsamen Elektronenpaare („lone pairs“, lp) der Heteroatome liegen zwischen den Molekülorbitalen des konjugierten Systems.

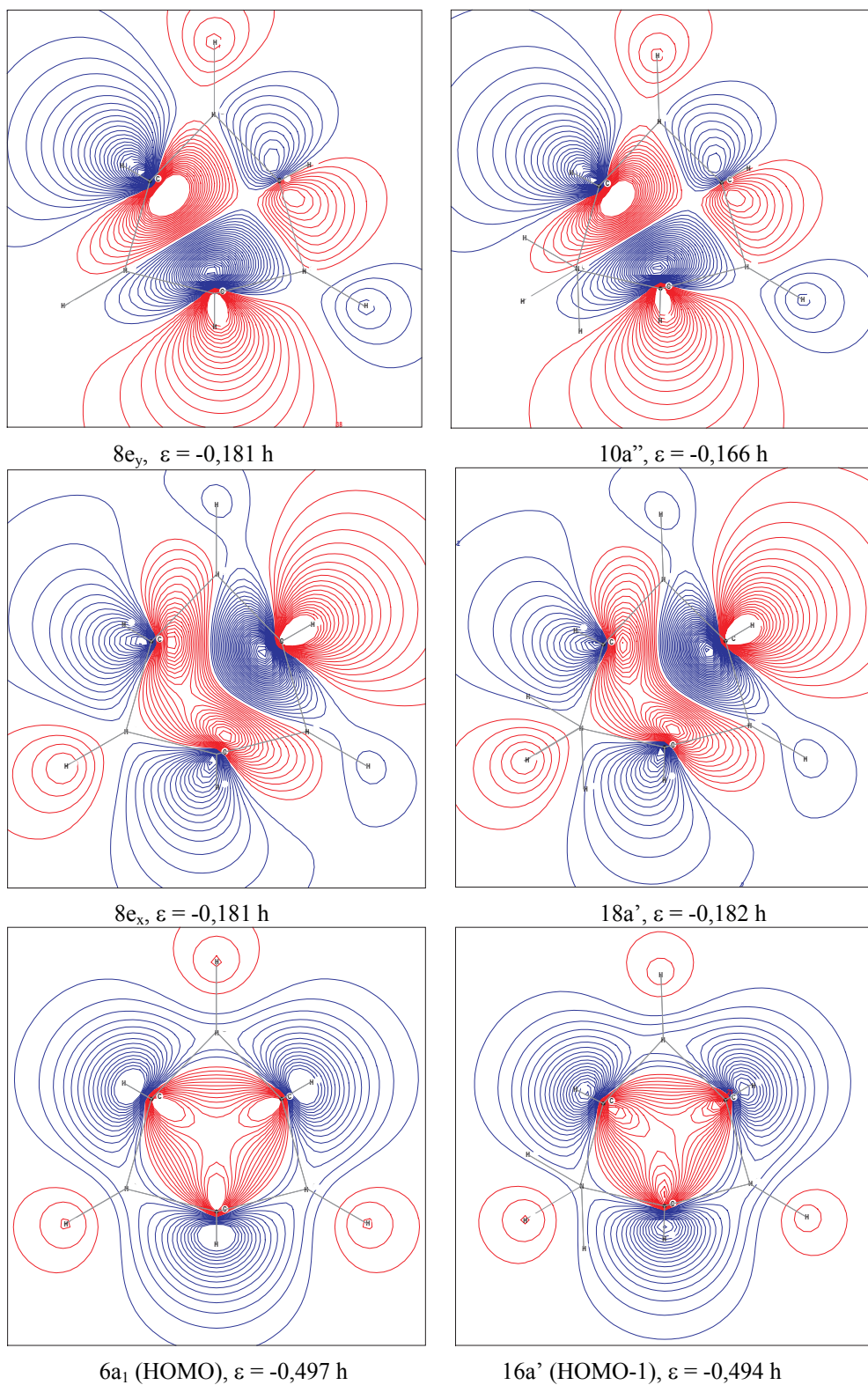


Abbildung 28. Relevante Molekülorbitale von **1a** (links) und **11a**, von oben nach unten: e_a, e_s, a_σ. Schnitt durch Ebene C(1)-C(3)-C(5). Differenzen zwischen benachbarten Höhenlinien sind stets gleich. Verschiedene Farben entsprechen verschiedenen Vorzeichen der Wellenfunktion.

Elektrostatik

Die Ladungsverteilung über die Ringatome ist in den drei betrachteten Verbindungen **1a**, **11a** und **26a** nur schwach modelliert, wie die NBO-Ladungszahlen ergaben (Abbildung 26). Das morpholin-substituierte THCP zeigt das mit Abstand größte permanente Dipolmoment der drei betrachteten Verbindungen ($\mu(\mathbf{1a}) = 0,97$ D, $\mu(\mathbf{11a}) = 1,84$ D, $\mu(\mathbf{26a}) = 8,95$ D). Dieses weist vom N-Atom etwa in Richtung des an C(3) gebundenen Wasserstoffatoms, während es in den beiden anderen Molekülen genau auf bzw. nahe an der Achse durch die Ringmitte des C₆-Ringes liegt (Abbildung 29).

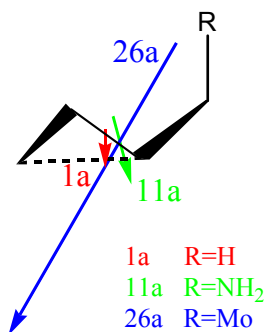


Abbildung 29. Permanente Dipolmomentvektoren in **1a**, **11a** und **26a**. Vektoren beginnen im jeweiligen Massenschwerpunkt.

Das langreichweitige elektrostatische Potential unterscheidet sich (demnach) in den beiden Verbindungen **1a** und **11a** kaum. Die Anwesenheit der NH₂-Gruppe ändert wenig an dessen C₃-Symmetrie (Abbildung 30).

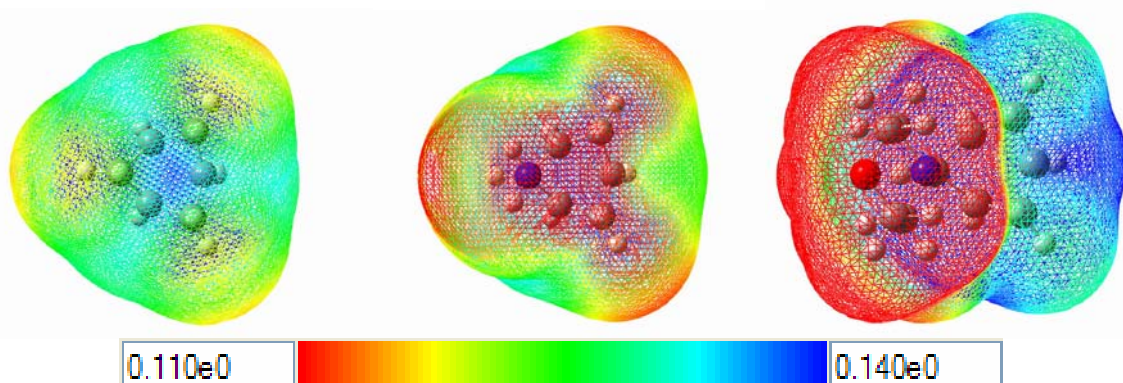


Abbildung 30. Elektrostatische Potentiale (a.u.) von **1a** (links), **11a** (Mitte) und **26a** (rechts), abgetragen jeweils auf der Isofläche der Gesamtelektronendichte zum Wert 0,00001. Farbkodierung siehe Skala am unteren Rand.

Der stärker polarisierende Morpholinrest hingegen bewirkt deutliche Änderungen: Die C(3)-Seite des Kohlenstoffringes weist die höchsten Potentialwerte auf, während am C(1)-Ende und auf dem Substituenten selbst das geringere elektrostatische Potential herrscht. Diese Unterschiede zwischen C(3) und C(1) bzw. C(5) werden in der Betrachtung der Regiochemie des nucleophilen Angriffs auf **26a** im Verlauf dieser Arbeit noch eine Rolle spielen.

Räumlicher Einfluss

Besonders relevant für die Regiochemie des nucleophilen Angriffs ist der sterische Einfluss des Substituenten. Im Energieminimum ist das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms dem Ringmittelpunkt zugewandt. Allerdings beträgt die Barriere für die Torsionsbewegung um die C-N-Bindung unseren Rechnungen zufolge nur etwa 20 kJ/mol. In der neutralen Verbindung 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexan ist dieser Wert mit 13 kJ/mol etwas geringer, was wir auf die fehlende positive Ladung im System zurückführen.

Der Einflussbereich dieses nichtbindenden Molekülorbitals sowie der beiden Reste am N-Atom bewirken eine erhöhte Abschirmung der C(1)-H- und C(5)-H-Gruppen insbesondere gegenüber einem nucleophilen Angriff an der „Oberseite“ des Ringes, wohingegen dies auf die C(3)-H-Einheit in deutlich geringerem Maß zutrifft.

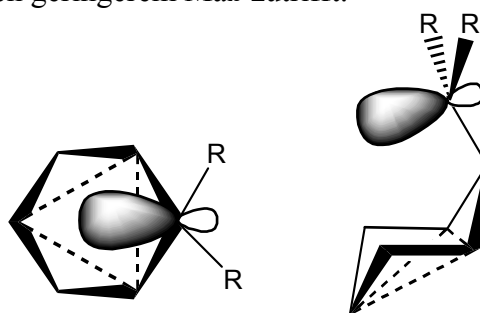


Abbildung 31. Schematische Darstellung des Raumbedarfs des nichtbindenden Elektronenpaares des Stickstoffatoms in **11a** ($R=H$) bzw. **26a** ($NR_2=Mo$) (links Blick entlang C(6)-N-Bindung; rechts Seitenansicht).

b) Isomere

Anders als im Grundkörper **1a** unterscheiden sich im C_s -symmetrischen Kation **11a** Reaktionen am Kohlenstoffatom C(3) von solchen an C(1) und C(5). Darüber hinaus eröffnet die Anwesenheit des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom die Möglichkeit von C-N-Bindungsknüpfungen sowie intramolekularer Protonentransfers. Vom THCP **1a** ist, wie bereits ausgeführt, aus einer theoretischen Untersuchung [62] bekannt, dass ein Wechsel von der Sessel- zur Wannenstruktur sowie eine anschließende Hydridverschiebung zu den Isomeren **1c** und **3** führen. Im Folgenden wird untersucht, welchen Verlauf diese beiden und weitere denkbare Reaktionen in der aminosubstituierten Verbindung **11** nehmen.

Da Verbindung **11a** als reaktive Zwischenstufe der nucleophilen Substitution postuliert wird, liegt das Hauptinteresse dieser theoretischen Untersuchung auf Reaktionen, die direkt von **11a** ausgehen. Abbildung 32 gibt einen Überblick über die drei in dieser Arbeit untersuchten Reaktionstypen: In der mittleren waagerechten Reihe sind die beiden möglichen Konformationswechsel abgebildet, die in **11a** ablaufen können. Eine Aufwärtsbewegung von Atom C(1), C(5) oder C(3) bringt das positiv geladene Kohlenstoffatom in die Nähe des einsamen Elektronenpaares des N-Atoms und führt jeweils zu tricyclischen Verbindungen. In den dabei durchlaufenen Halbsesselstrukturen können Hydridverschiebungen und Protonenüberträge stattfinden. Auf Alkylverschiebungen und mögliche Folgereaktionen der Produkte der abgebildeten Reaktionen wird hier nicht eingegangen.

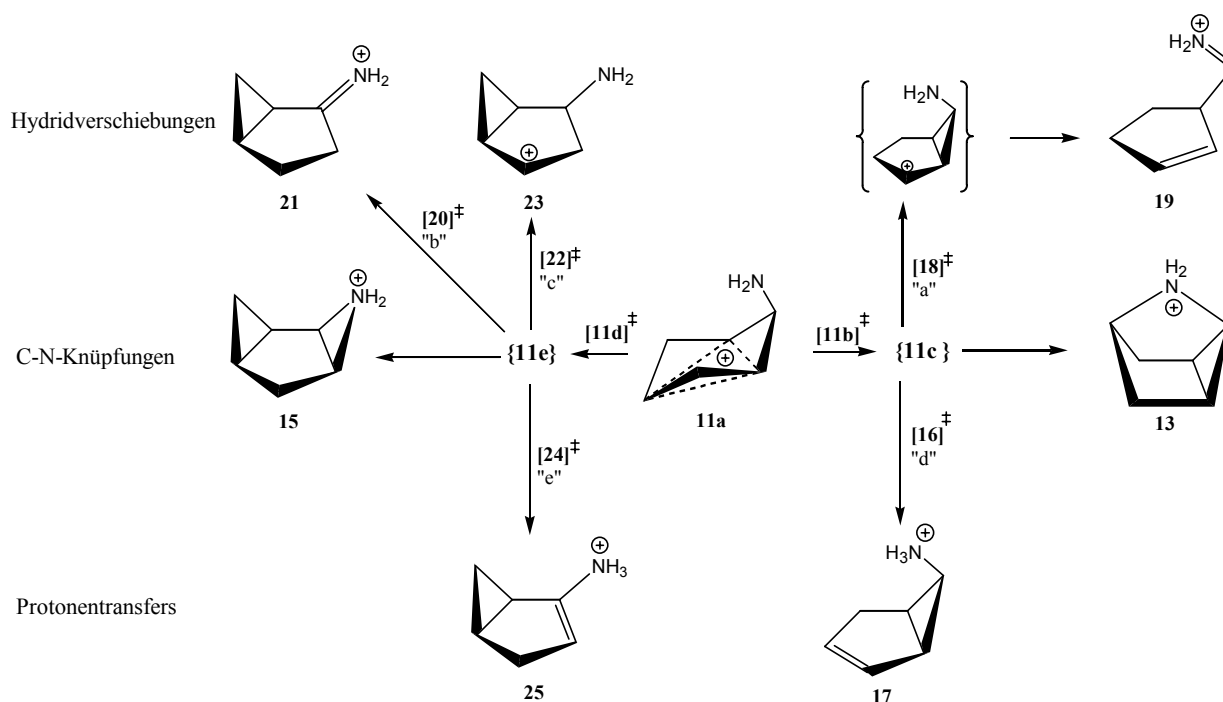


Abbildung 32. Isomerisierungsreaktionen von **11a**: Hydridverschiebungen, C-N-Knüpungen bzw. Konformationswechsel und Protonentransfers. Die Nummern der entsprechenden Übergangszustände sind in eckigen Klammern angegeben. Nummern von Verbindungen, die weder ein lokales Minimum noch einen Sattelpunkt 1. Ordnung darstellen, sind von geschweiften Klammern umgeben.

Isomere aus C-N-Bindungsknüpfung

Wechselt **11a** von der Sessel- zur Wannenstruktur, so bleibt es nicht, wie in **1a**, bei dieser Konformation, sondern es erfolgt ein Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an einem elektrophilen Kohlenstoff und eine kovalente C-N-Bindung wird ausgebildet.

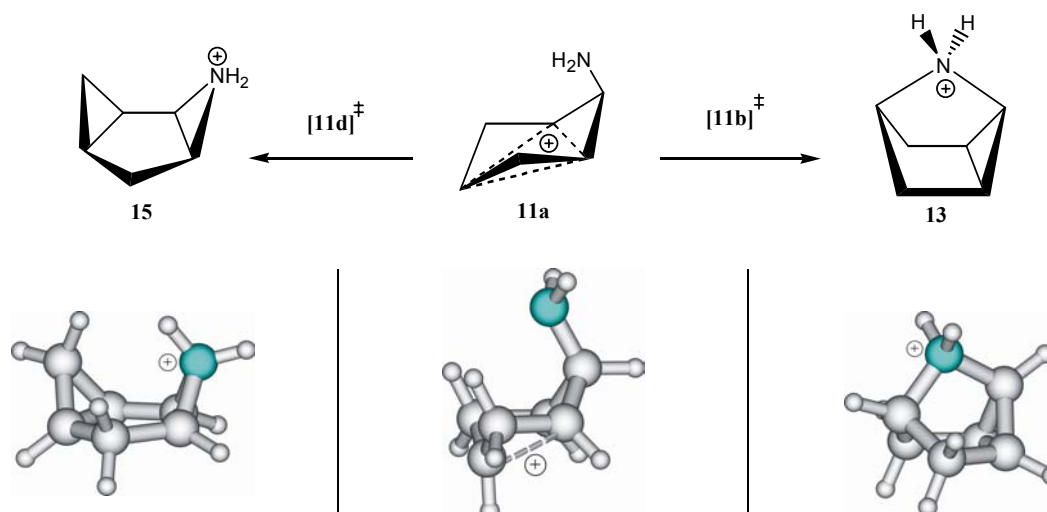


Abbildung 33. Konformationswechsel von **11a** führen unter C-N-Bindungsbildung zu den tricyclischen Kationen **13** und **15**.

Erfolgt die Bindungsknüpfung zwischen dem Stickstoffatom und Kohlenstoffatom C(3), so entsteht die Käfigverbindung **13**, ein Azoniatricyclin (Abbildung 33). Die attraktive (elektrostatistische) Wechselwirkung zwischen C(3) und N hat sowohl eine Absenkung der Energiebarriere (**11b**) um etwa 25 kJ/mol als auch ein viel günstigeres Produkt (**13**) als im unsubstituierten Fall zur Folge (Abbildung 34). Dennoch bleibt die für diesen Prozess in der Gasphase benötigte Aktivierungsenergie mit ca. 80 kJ/mol recht hoch. Im Solvens erhöht sich diese nochmals um rund 10 kJ/mol. Dies verhindert ein Umklappen des Sessels bereits bei moderaten Temperaturen.

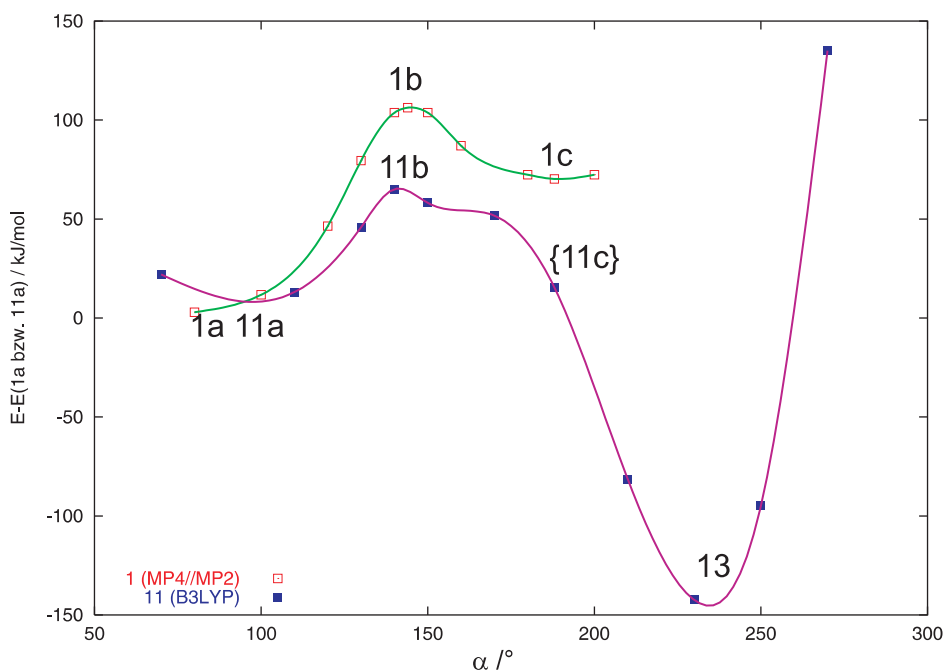


Abbildung 34. Energieverlauf beim Konformationswechsel Sessel-Halbsessel (**1a** → **1c**) bzw. Sessel-Wanne (**11a** → **13**). MP4//MP2-Werte aus [62]. Die berechneten Energien der stationären Punkte sind in Tabelle 2 und Tabelle 4 angegeben.

Bildet sich hingegen die neue kovalente Bindung zwischen N und C(1) oder C(5), so führt dies zum tricyclischen Aziridiniumion **15** bzw. dessen Spiegelbild. Da bei diesem Vorgang neben einer Torsion um die N-C(6)-Bindung eine Ringspannung in den beiden Dreiringen aufgebaut werden muss, liegt die Energie der Barriere (**11d**) für diese Isomerisierung um etwa 30 kJ/mol über der von **11b**. Außerdem ist das Produkt **15** rund 100 kJ/mol ungünstiger als die Käfigstruktur **13**. Die hohe Barriere von 112,2 kJ/mol und das energetisch nicht sehr tief liegende Aziridiniumion machen diese C-N-Bindungsknüpfung unmöglich bei Standardbedingungen, zumal für den Konkurrenzprozess **11a** → **13** sowohl die Barriere als auch die Produktenergie deutlich günstiger liegen.

Im Verlauf beider C-N-Knüpfungen findet eine Aufweitung des Faltungswinkels von ca. 90° auf über 200° statt. Zwischen **11a** und den Produkten **13** und **15** konnten von uns jedoch keine halbsesselförmigen Zwischenstufen gefunden werden.

Tabelle 4. Energiebarrieren bei C-N-Bindungsknüpfungsreaktionen ohne (E_a) und mit ($E_{a,solv}$) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Prozess	$E_{a,MP2}$	$E_{a,B3LYP}^a$	$E_{a,CCSD(T)}^a$	$E_{a,CCSD(T)}$	E_{solv}	$E_{a,solv}$
11a → [11b]	114,5	65,1	88,3	79,1	10,2	89,3
13 → [11b]	266,4	209,1	247,3	227,0	7,2	234,2
11a → [11d]	145,2	97,8	117,1	109,6	2,7	112,2
15 → [11d]	183,2	143,5	165,8	154,0	30,0	184,0

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

Isomere aus Hydridshifts

Abbildung 35 zeigt mehrere mögliche anionotrope 1,2-Wasserstoffverschiebungen (Hydridshifts) in Verbindung **11**. Bereits in Abschnitt III.2.1 wurde auf die notwendigen Voraussetzungen eingegangen, die vorliegen müssen, damit solche Prozesse über niedrige Energiebarrieren ablaufen können. Im hier vorliegenden Fall konnten jedoch keine Halbsesselstrukturen als stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche charakterisiert werden. Die formal bei der C-N-Knüpfung durchlaufenen Zustände **11c** und **11e** sind durch Faltungswinkel α_1 bzw. α_2 von 180° definiert (vgl. Anhang dieses Abschnitts). Sie stellen gute Näherungen für Verzweigungspunkte der Energiehyperfläche dar. Von den Übergangszuständen **11b** bzw. **11d** kommend, findet dort eine Gabelung der Reaktionswege statt, die einerseits zum Tricyclus und andererseits zu den Übergangszuständen der Wasserstoffverschiebungen führt. Die Halbsessel können ebenfalls als Endpunkte der Rückreaktionen der abgebildeten Hydridverschiebungs-Reaktionen aufgefasst werden.

(Weg „a“)

Die Wanderung eines Wasserstoffanions in **11c** von C(2) zu C(3) entlang Weg „a“ (Abbildung 32 und Abbildung 35) führt in Analogie zum Übergang von **1c** → **3** formal zum aminosubstituierten Derivat von Verbindung **3**. Der dem Kation benachbarte Aminocyclopropan-Ring bewirkt jedoch eine sofortige Umwandlung zum ungesättigten Iminiumion **19**. Die Energie des Übergangszustandes **18** für diese Reaktion liegt in Methanol 81 kJ/mol über der von **11a** (Tabelle 5). Um von **11a** zu **18** zu gelangen, muss aber zunächst Zustand **11b** erreicht werden, was mit einer Aktivierungsenergie von 89,3 kJ/mol verbunden ist.

Zum Vergleich: Die analoge Wasserstoffverschiebung im unsubstituierten Grundkörper **1c** verläuft über eine flachere Barriere von 41 kJ/mol. Um aber von der Sessel-Konformation **1a** überhaupt zu **1c** zu gelangen, muss eine Barriere von rund 100 kJ/mol überwunden werden.

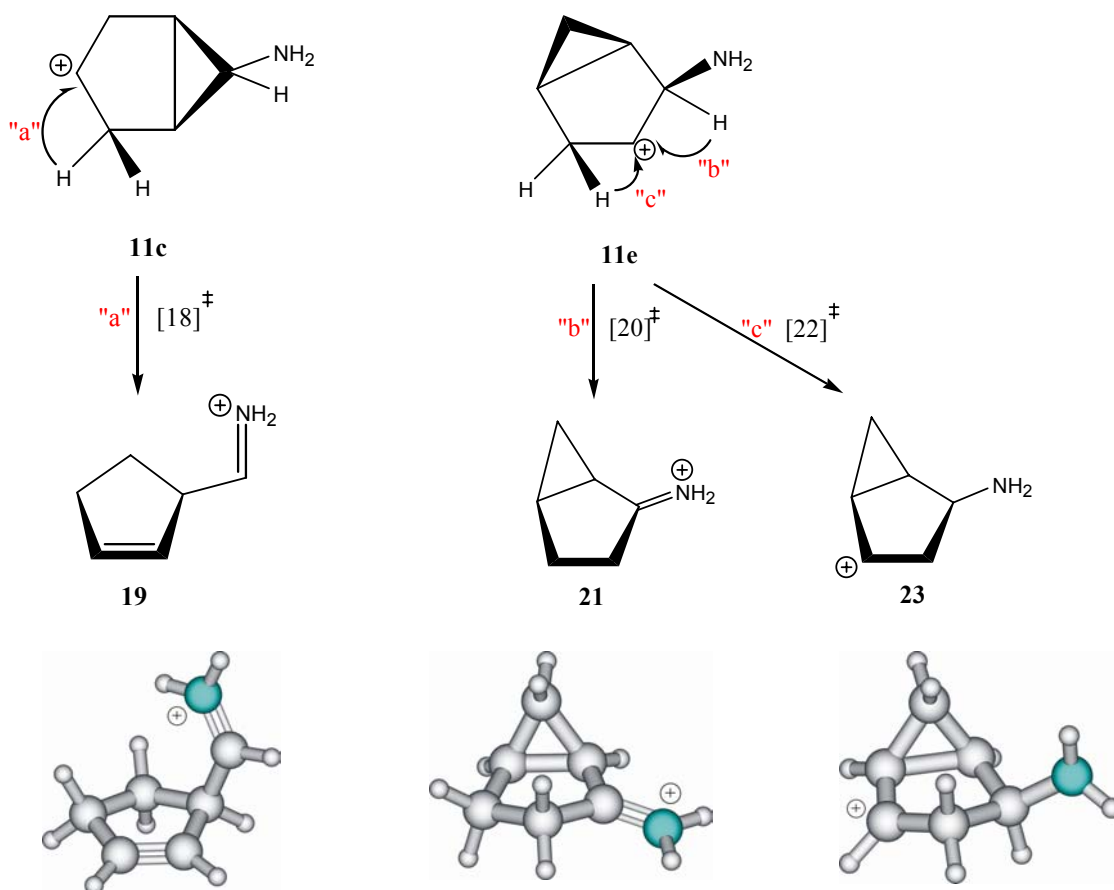


Abbildung 35. 1,2-Hydridwanderungen in den Carbeniumionen **11c** und **11e** führen zu den Iminiumionen **19** und **21** und zum Carbeniumion **23**. Eine Erklärung der Struktur und Stabilität der Ionen **11c** und **11e** ist im Text gegeben. Barrierenhöhen siehe Tabelle 5.

(Weg „b“)

Auf Reaktionsweg „b“ entsteht das bicyclische Iminiumion **21**. Die Struktur des Übergangszustands **20** und dessen Energie konnten wegen Konvergenzproblemen bei dessen Suche nicht ermittelt werden. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass, von **11a** ausgehend, zum Erreichen der Ausgangsstruktur **11e** eine Barriere von ca. 112 kJ/mol überwunden werden muss. Verbindung **21** ist das energetisch günstigste aller gefundenen Isomere des Amino-Trishomocyclopropenylum-Kations.

(Weg „c“)

Ein Shift eines an C(2) gebundenen H-Atoms zu C(1) gemäß Weg „c“ führt zum Carbeniumion **23**. Der Übergangszustand **22** dieses Hydridshifts liegt in Methanol jeweils etwa 100 kJ/mol über der Ausgangsverbindung sowie dem Reaktionsprodukt (Tabelle 5). Doch auch in diesem Fall ist zunächst die Aktivierungsenergie für den Konformationswechsel zum Carbeniumion **11e** in Höhe von 112 kJ/mol aufzubringen.

Tabelle 5. Energiebarrieren bei 1,2-Hydridverschiebungen ohne (E_a) und mit ($E_{a,solv}$) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Prozess	$E_{a,MP2}^a$	$E_{a,B3LYP}^a$	$E_{a,CCSD(T)}^a$	$E_{a,CCSD(T)}$	E_{solv}	$E_{a,solv}$
11a → [18]	71,5	47,6	58,1	47,2	33,7	80,9
19 → [18]	187,0	195,6	200,0	189,1	40,3	229,5
11a → [20]		nicht	bestimmt			
21 → [20]						
11a → [22]	-	79,4	90,0	78,6	23,8	102,4
23 → [22]	-	93,8	87,8	80,4	17,4	97,8

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

Isomere aus Protonentransfers

In ihrer Eigenschaft als Base kann die Aminogruppe als Akzeptor für einen intramolekularen Protonentransfer auftreten. Die Deprotonierung einer Methyleninheit führt zu Verbindung **17**, einem Ammonium-Bicyclus mit C-C-Doppelbindung (Abbildung 36, Weg „d“). Auch hier kann der H-Transfer nur aus einem Halbsessel (**11c**) heraus stattfinden, da in dieser Konformation eine C-H-Bindung eine axiale Position einnimmt und ein Proton dem Stickstoffatom räumlich am nächsten kommt. Das resultierende Kation **17** ist in Methanol rund 106 kJ/mol energetisch günstiger als Verbindung **11a** (Tabelle 6).

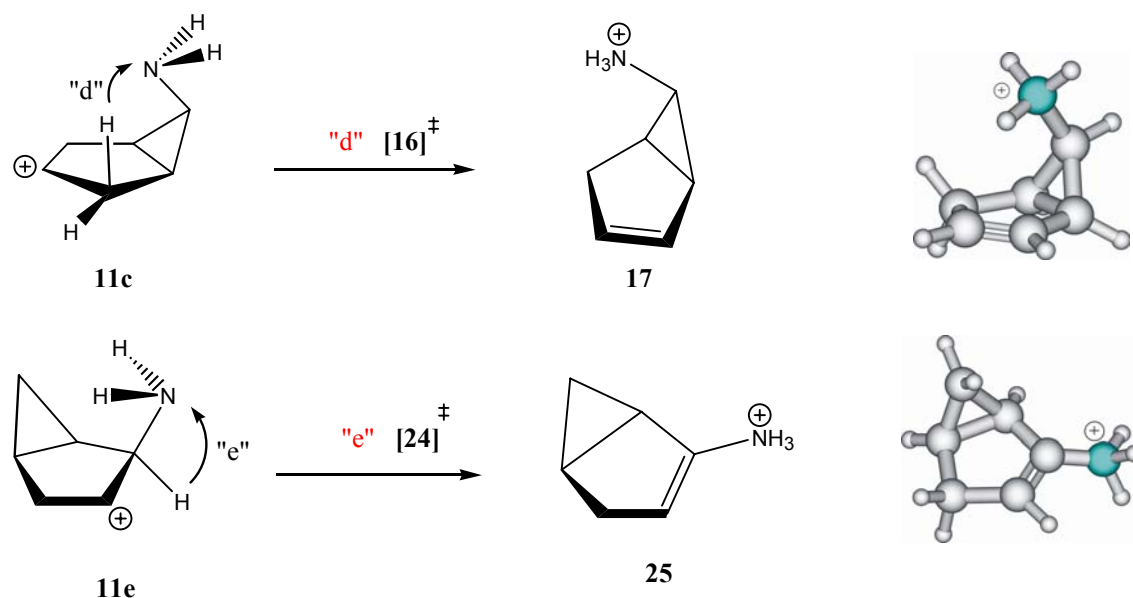


Abbildung 36. Mögliche Protonenwanderungen in **11c** (oben) und **11e** (unten).

In der Halbsesselkonformation **11e** ist zwar ein Protonenübertrag zwischen Kohlenstoff C(6) und dem Stickstoffatom denkbar (Abbildung 36, Weg „e“), allerdings ist eine Rotation oder Inversion am Stickstoff nötig, um dessen nichtbindendes Elektronenpaar in eine energetisch günstige Orientierung zu bringen. Dieser Energieaufwand drückt sich in der sehr hohen

Barriere (**24**) von 166 kJ/mol aus, die zum Erreichen von **25** überwunden werden muss (Tabelle 6). Dessen Relativenergie zu **11a** (-90,8 kJ/mol) ist wiederum mit der von **17** (-106,0 kJ/mol) vergleichbar.

Tabelle 6. Energiebarrieren bei Protonentransfers ohne (E_a) und mit ($E_{a,solv}$) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Prozess	$E_{a,MP2}^a$	$E_{a,B3LYP}^a$	$E_{a,CCSD(T)}^a$	$E_{a,CCSD(T)}$	E_{solv}	$E_{a,solv}$
11a → [16]	88,0	49,3	68,3	55,9	7,9	63,7
17 → [16]	173,7	143,2	165,9	148,6	21,1	169,7
11a → [24]	-	143,6	167,3	151,0	15,0	166,0
25 → [24]	-	223,7	248,0	228,0	28,8	256,8

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

c) Zwischenfazit

Zwei relativ hohe Barrieren von 89 und 112 kJ/mol umgeben das trishomokonjugierte Kation **11a** in Methanol. Die Höhe dieser Aktivierungsenergien lässt den Schluss zu, dass **11a** eine genügend hohe Lebensdauer besitzt, um als Zwischenstufe der nucleophilen Substitution zu agieren und dabei mit einem angreifenden Nucleophil eine Bindungsbildung einzugehen.

Tabelle 7. Energiedifferenzen zwischen **11a** und seinen Isomeren $E(X)-E(11a)$ ohne (ΔE) und mit (ΔE_{solv}) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Isomer X	ΔE_{MP2}^a	ΔE_{B3LYP}^a	$\Delta E_{CCSD(T)}^a$	$\Delta E_{CCSD(T)}$	E_{solv}	ΔE_{solv}
13	-152,0	-143,9	-159,0	-147,9	3,1	-144,8
15	-38,1	-45,7	-48,7	-44,4	-27,4	-71,8
17	-85,6	-93,9	-97,6	-92,8	-13,2	-106,0
19	-115,4	-148,1	-141,0	-141,9	-6,7	-148,6
21	-161,7	-188,4	-175,7	-173,1	13,9	-159,2
23	19,7	-14,4	2,2	-1,8	6,4	4,6
25	-	-80,1	-80,7	-76,8	-13,8	-90,6

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

Vom extrem gefalteten Sessel **11a** ausgehend können durch zwei verschiedenartige Konformationswechsel zu Halbsesseln die beiden Übergangszustände **11b** und **11d** erreicht werden. Weiteres Aufklappen zur Wanne führt zu tricyclischen Verbindungen. In den bei diesem Prozess durchlaufenen Strukturen mit ebenen Fünfringen können Wasserstoffverschiebungen mit relativ geringen Aktivierungsenergien stattfinden. Drei von fünf gefundenen Übergangszuständen solcher Reaktionen liegen energetisch unter dem Übergangszustand, den sie beim vorhergehenden Konformationswechsel durchlaufen haben. Die absolut niedrigste Energiebarriere (**18**) besitzt die 1,2-Hydridverschiebung zwischen einer Methylengruppe und dem benachbarten Kohlenstoffatom C(3).

Unter dem Einfluss eines polaren Lösungsmittels erhöhen sich die von **11a** ausgehenden Energiebarrieren um 2,7 bis 33,7 kJ/mol gegenüber den in der Gasphase berechneten Werten. Die Abfolge der Energierterme bleibt weitgehend erhalten, lediglich **16** und **18** tauschen ihre Positionen. Dies führt dazu, dass nunmehr der Übergangszustand **16** der günstigste ist.

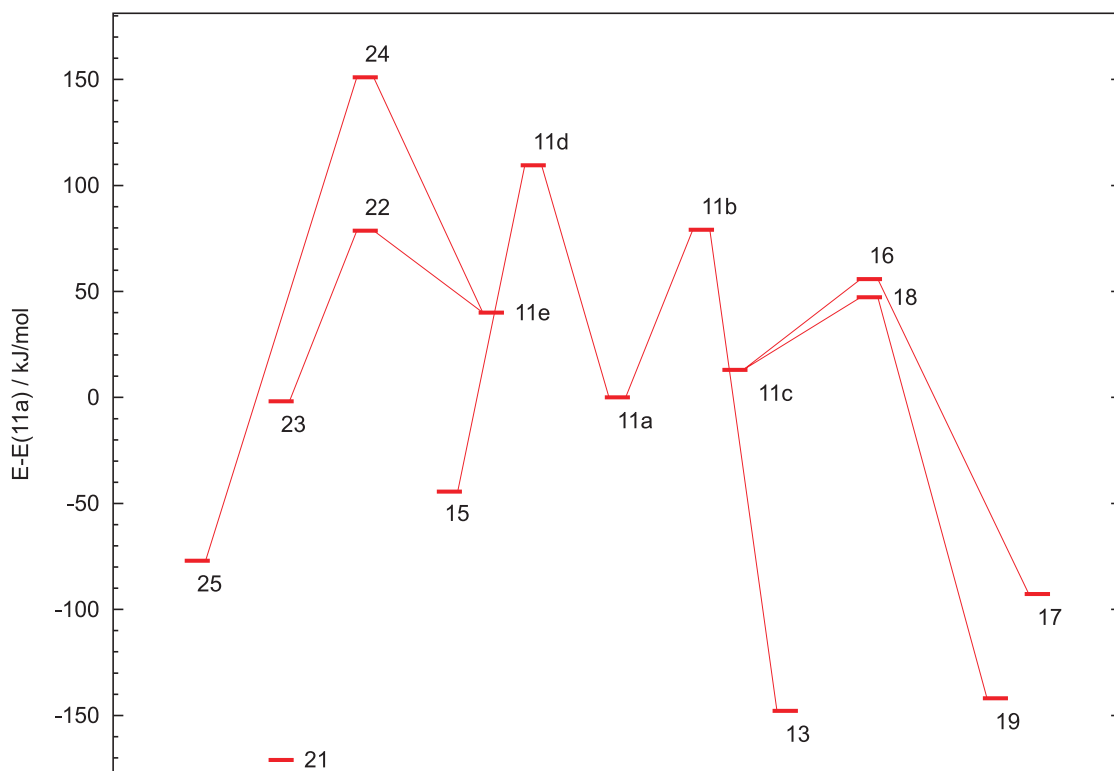


Abbildung 37. Energiedifferenzen zwischen **11a** und seinen Isomeren sowie den Übergangszuständen der entsprechenden Umwandlungsreaktionen. Angaben in kJ/mol. Eine Erklärung der Halbsesselstrukturen **11c** und **11e** ist im Text gegeben. Nummerierung der Verbindungen siehe Abbildung 32.

Falls dem Amino-THCP **11a** kein Nucleophile zur bimolekularen Reaktion zur Verfügung stehen, so ist unseren Berechnungen zufolge die Bildung der Käfigverbindung **13** mit einer Aktivierungsenergie von rund 90 kJ/mol der günstigste Weg.

Die niedriger als **11b** liegenden Übergangszustände **16** und **18** können erst erreicht werden, nachdem **11b** überwunden wurde. Die beiden Reaktionswege stehen in Konkurrenz zur Bildung von **13**. Eine Untersuchung der Reaktionsdynamik könnte weitere Aussagen über die relativen Wahrscheinlichkeiten aller drei Reaktionswege geben, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Eine zusammenfassende Darstellung gibt Abbildung 37.

III.3 Ausgangs- und Endverbindungen der Substitution

III.3.1 Bicyclo[3.1.0]hexan

Aus experimentellen [46] und theoretischen [62] Untersuchungen ist bekannt, dass Bicyclo[3.1.0]hexan-Verbindungen ohne sterisch anspruchsvolle Substituenten bevorzugt eine Wannen-Konfiguration einnehmen. Die in dieser Arbeit ermittelte Energiedifferenz (Tabelle 8) sowie die daraus abgeleitete Enthalpiedifferenz von 13,0 kJ/mol zwischen den beiden Konformeren der unsubstituierten Verbindung **31** stimmt sehr gut mit den Resultaten der oben zitierten Untersuchungen überein, die $\Delta H = 3,2 \pm 0,2$ kcal/mol $= 13,4 \pm 0,8$ kJ/mol ergeben haben.

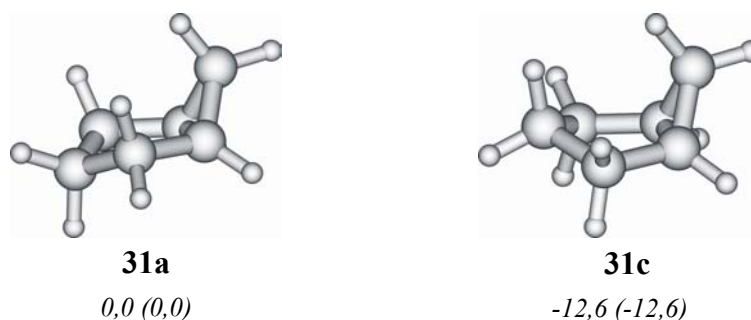


Abbildung 38. Verbindung **31** in Sessel- und Wannenkonformation (rechts). Darunter CCSD(T)-Relativenergien $E-E(\beta\text{-31a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol.

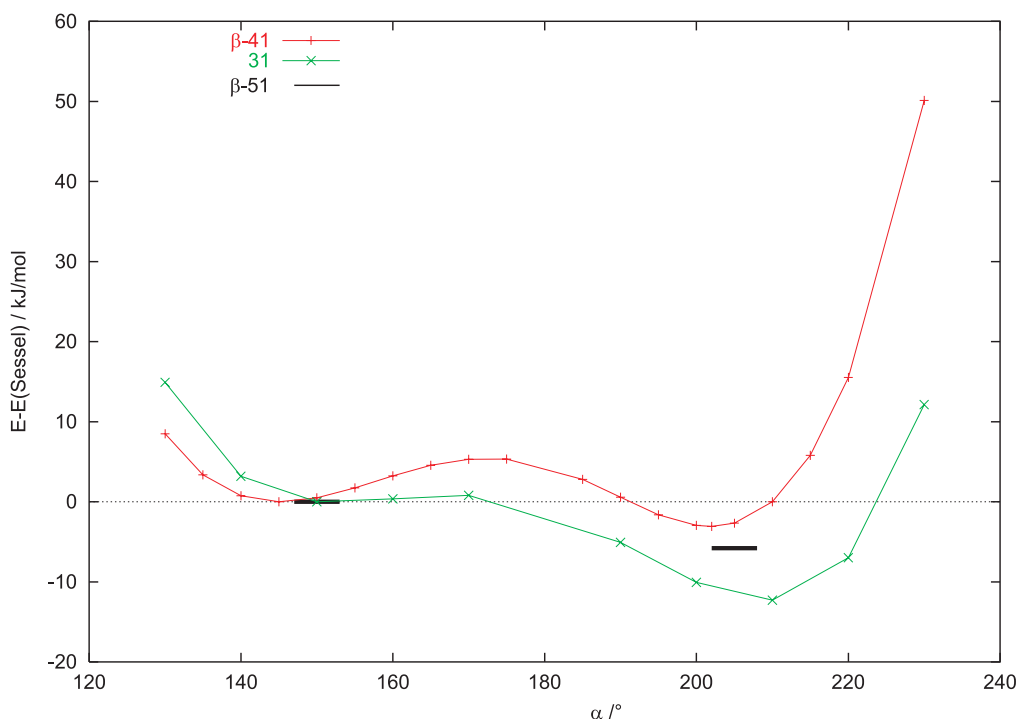


Abbildung 39. Potentielle Energie der Verbindungen **31** und $\beta\text{-41}$ in Abhängigkeit vom Faltungswinkel α sowie die relativen Energien der beiden Konformere von $\beta\text{-51}$. Werte aus B3LYP-Rechnungen.

Tabelle 8. Energiedifferenzen un- und monosubstituierter Bicyclo[3.1.0]hexane $E(\mathbf{B})-E(\mathbf{A})$ ohne (ΔE) und mit (ΔE_{solv}) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

A	B	$\Delta E_{\text{B3LYP}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	E_{solv}	ΔE_{solv}
31a	31c	-12,2	-13,3	-12,6	0,0	-12,6
β-41a	β-41c	-3,1	-2,9	-2,7	0,3	-2,4
	α-41a	2,3	2,1	1,7	-0,7	0,9
	α-41c	-6,6	-7,2	-6,9	0,3	-6,6
β-51a	β-51c	-8,3	-	-	1,7	(-6,1)

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktenergien;

Aus dem Potentialverlauf beim Konformationswechsel (Abbildung 39) ist zu entnehmen, dass die Barriere für den Übergang vom Sessel zur Wanne in **31** derart flach ist, dass nur für die Wannenkonformation ein stabiler Zustand existiert.

III.3.2 3-Substituierte Bicyclo[3.1.0]hexane

a) 3-Chlor-bicyclo[3.1.0]hexan

Von Substituenten, die größer als ein Wasserstoffatom sind, ist bekannt, dass sie quasi-äquatoriale Positionen im Cyclopentanring bevorzugen [46]. Ersetzt man im Bicyclo[3.1.0.]hexan **31** das 3β -Wasserstoffatom durch ein Chloratom, so ist die Wannenkonformation **β -41c** nur noch um rund 3 kJ/mol (Tabelle 8) günstiger als der Sessel **β -41a**. Eine Umkehr der energetischen Abfolge der beiden Konformere, wie sie für 3β -aryl-substituierte Verbindungen bekannt ist ([46]), tritt nicht auf. Beide Konformere stellen lokale Minima der Energiehyperfläche dar (vgl. [66]) und sind durch eine etwa 5 kJ/mol hohe Barriere voneinander getrennt (Abbildung 39).

Die energetisch günstigste aller vier betrachteten 3-Chlor-bicyclo[3.1.0.]hexane ist die 3α -substituierte Wanne (**α -41c**). In dieser nehmen sowohl der Substituent als auch das Ringgerüst die jeweils bevorzugte Anordnung ein.

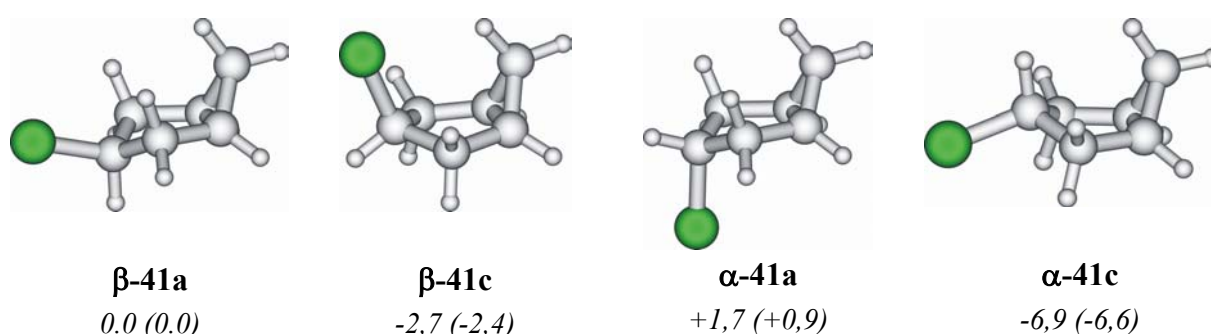
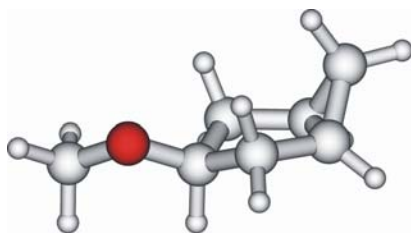


Abbildung 40. Beide Stereoisomere von Verbindung **41** in Sessel- und Wannenkonformation (rechts). Darunter CCSD(T)-Relativenergien $E-E(\beta\text{-41a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol.

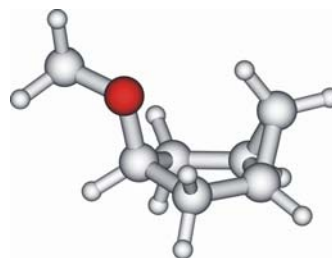
b) 3-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexan

Eine Methoxy-Gruppe ist einem Chlorsubstituenten elektronisch sehr ähnlich; die Methylgruppe bewirkt jedoch einen erhöhten Raumbedarf der RO-Gruppe. Dennoch unterscheidet sich die von uns berechnete Energiedifferenz der Konformere der 3 β -methoxy-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexane **β -51a** und **β -51c** nur unwesentlich von denen der 3 β -chlor-substituierten Verbindungen (Tabelle 8 und Abbildung 39). Auf eine Betrachtung der 3 α -Derivate sowie Coupled-Cluster-Rechnungen wurde an dieser Stelle verzichtet.



β -51a

0.0 (0.0)



β -51c

-8,8 (-6,1)

Abbildung 41. Verbindung **β -51** in Sessel- und Wannenkonformation (rechts). Darunter B3LYP-Relativenergien $E-E(\beta\text{-51a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol.

III.3.3 Un- und chloresubstituierte 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexane

a) 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexan

Die im Folgenden betrachteten mono- und disubstituierten Amino-Bicyclen sind vom β -amino-substituierten 1 α ,5 α -Bicyclo[3.1.0]hexan-Grundkörper abgeleitet. Die genaue Angabe der Konformation der beiden H-Atome in Position 1 und 5 wird in dieser Arbeit durchgängig weggelassen.

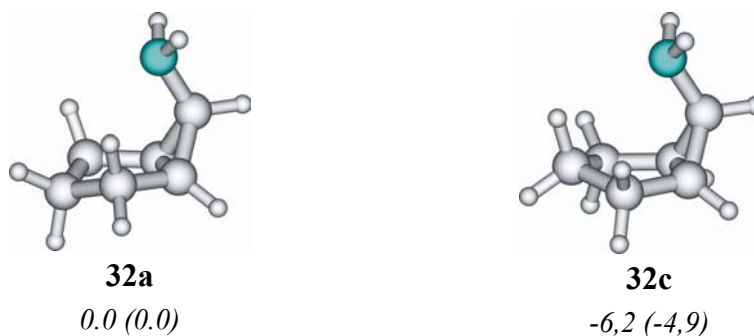


Abbildung 42. Verbindung **32** in Sessel- und Wannenkonformation (rechts). Darunter CCSD(T)-Relativenergien $E-E(\beta\text{-32a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol.

In Übereinstimmung mit den im vorigen Abschnitt betrachteten monosubstituierten Chlor- und Methoxyverbindungen ist auch im 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexan **32** die Wanne **32c** energetisch günstiger als der Sessel **32a** (Tabelle 9).

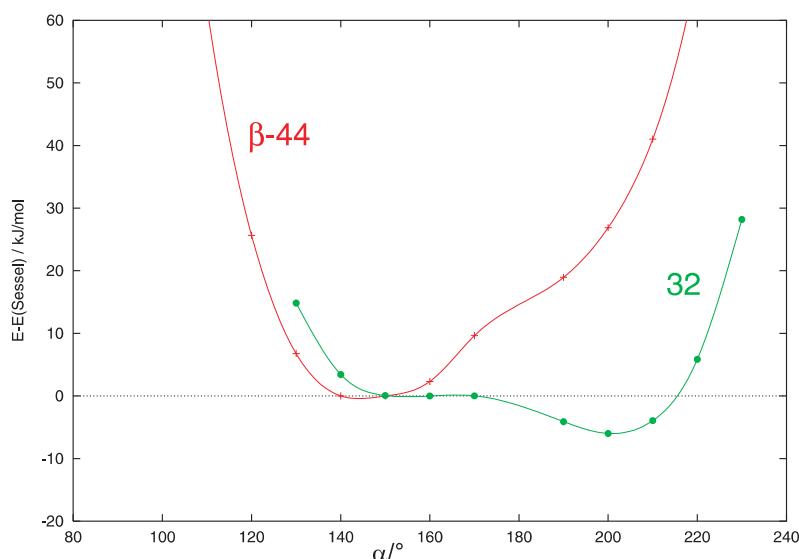


Abbildung 43. Potentielle Energie der Verbindungen **32** und $\beta\text{-44}$ in Abhängigkeit vom Faltungswinkel α . Werte aus B3LYP-Rechnungen

Die Energiedifferenz beträgt in der Gasphase ca. 6 kJ/mol. Die Barriere liegt verschwindend wenig über **32a**, so dass davon auszugehen ist, dass die zu einem Faltungswinkel von ca. 150° gehörende Struktur keine stabile Struktur darstellt.

b) 6-Amino-3-chlor- und 2-Amino-3-chlor-bicyclo[3.1.0]hexane

In 3 β ,6 β -disubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexan-Verbindungen hat die Wechselwirkung der beiden Substituenten entscheidenden Einfluss auf die relativen Energien der Konformere. Im Falle von 6 β -Amino-3 β -chlor-Substitution hat die Abstoßung der Elektronenhüllen der beiden Heteroatome eine Anhebung der Wannen-Energie um rund 30 kJ/mol zur Folge und bewirkt, dass der Sessel **β -44a** zur günstigeren und einzig stabilen Anordnung wird. Die Wannenkonformation ist nun kein stationärer Punkt der Energiehyperfläche mehr, sondern tritt nur als Schulter in der Potentialkurve auf (Abbildung 43).

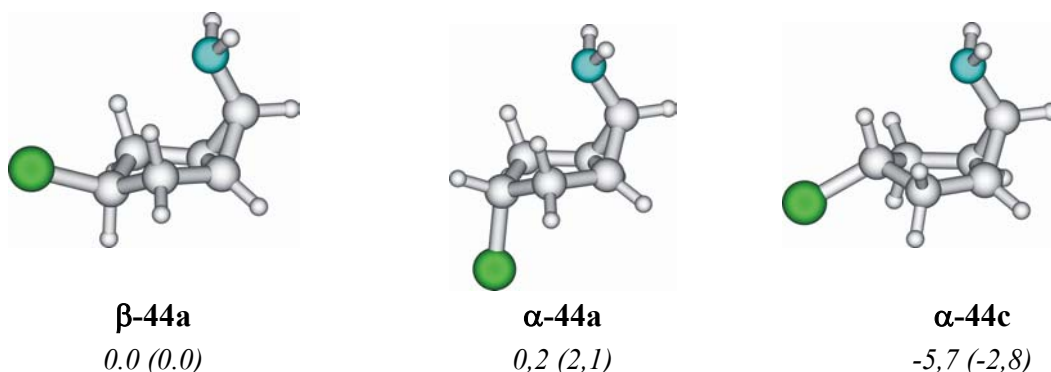


Abbildung 44. Die stabilen Konformationen beider Stereoisomere von Verbindung **32**. Angegeben sind die CCSD(T)-Relativenergien $E-E(\beta\text{-44a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol.

Der Austausch des NH_2 -Restes in **β -44a** durch eine Morpholin-Gruppe bewirkt keine markanten geometrischen Änderungen (Tabelle 17). Wie in **β -44** ist auch in **β -46** keine stabile Wannenkonformation vorhanden.

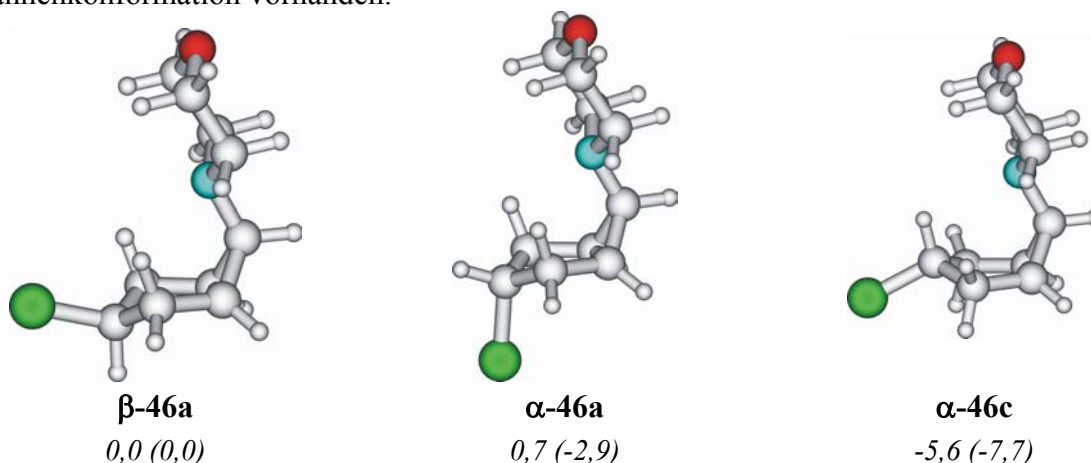


Abbildung 45. Die stabilen Konformationen beider Stereoisomere von Verbindung **46**. Darunter B3LYP-Relativenergien $E-E(\beta\text{-46a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) ohne Korrektur der Nullpunktenergien.

In 2 β ,3 β -disubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexanen wie **β -43** und **β -45** nimmt je eine Gruppe eine axiale und die andere eine äquatoriale Position ein. Unsere Rechnungen haben ergeben, dass der Morpholinrest bevorzugt die äquatoriale Position einnimmt und der Bicyclus daher

als Wanne vorliegt. Bei Chlor- und NH_2 -Substitution hingegen nimmt der Aminorest eine axiale Position ein und es liegt eine Sessel-Konformation vor.

Die Gesamtenergie dieser „unsymmetrisch substituierten“ Verbindungen **β -43a** und **β -45c** ist gegenüber den „symmetrischen“ Analoga **β -44a** und **β -46a** aufgrund der erhöhten Abstoßungsenergie der hier direkt benachbarten Schweratome etwas erhöht (Tabelle 9).

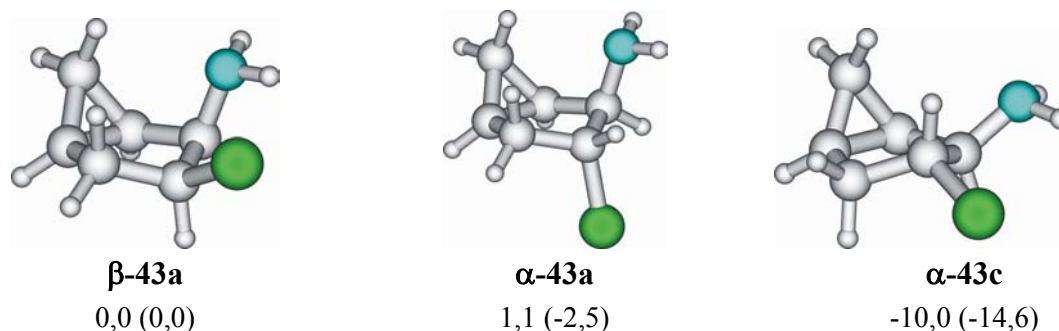


Abbildung 46. Die stabilen Konformationen beider Stereoisomere von Verbindung **43**. Angegeben sind die CCSD(T)-Relativenergien $E-E(\beta\text{-43a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol.

Liegt der Chlorsubstituent in α -Position vor, so hat die Abstoßung der einsamen Elektronenpaare zwischen N und Cl keinen Einfluss auf die Konformation. In allen betrachteten Fällen ist die Wanne stets um mindestens 3 kJ/mol günstiger, in der 2 β -Amino-3 α -chlor-Verbindung **α -43** sogar um mehr als 10 kJ/mol (Tabelle 9). Für die beiden stereoisomeren 2-Amino-3-chlor-Derivate von **45** wurde jeweils nur eine Wannenstruktur gefunden (Abbildung 47).

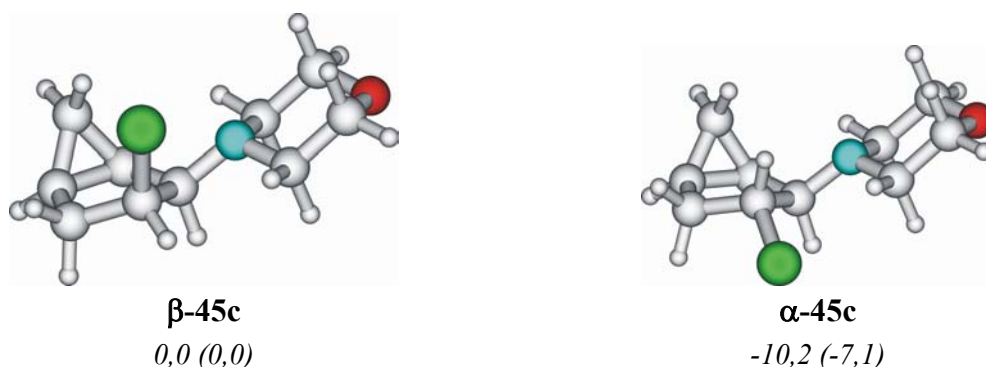


Abbildung 47. Die beiden jeweils stabilen Konformationen der Stereoisomere von Verbindung **45**. Angegeben sind die B3LYP-Relativenergien $E-E(\beta\text{-45c})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) ohne Korrektur der Nullpunktsenergien in kJ/mol.

Auf Coupled Cluster-Rechnungen der morpholin-substituierten Verbindungen **45** und **46** wurden aus Gründen des sehr hohen Rechen- und Zeitaufwandes verzichtet.

III.3.4 Amino-methoxy-bicyclo[3.1.0]hexane

Die energetische Abfolge der Konfigurations- und Konformationsisomere der amino-methoxy-substituierten Bicyclen **53-56** entspricht weitgehend derjenigen der Amino-Chlor-Derivate (Tabelle 9). Die Relativenergien weichen um höchstens 3,5 kJ/mol voneinander ab, weshalb an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion der einzelnen Werte verzichtet wird.

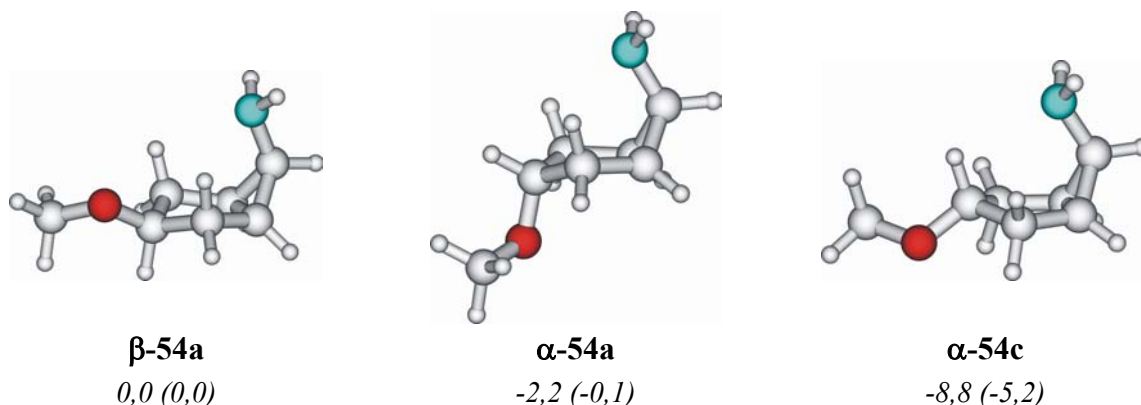


Abbildung 48. Die stabilen Konformationen beider Stereoisomere von Verbindung **54**. Darunter CCSD(T)-Relativenergien $E-E(\beta\text{-54a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol.

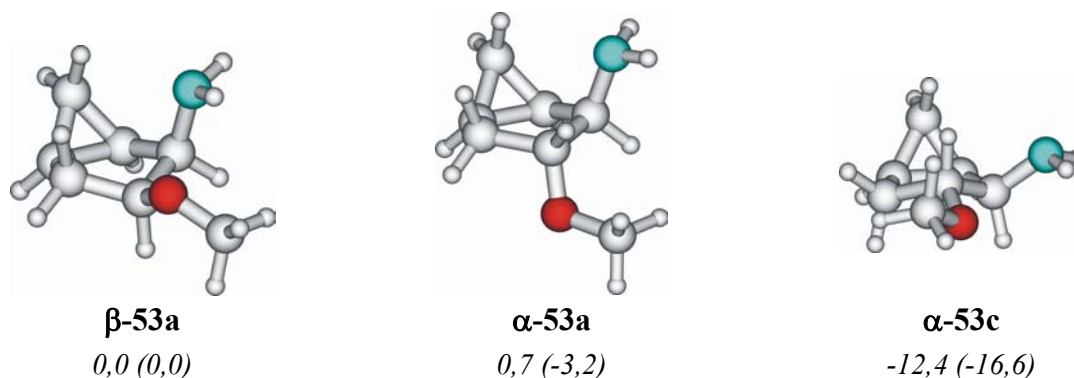
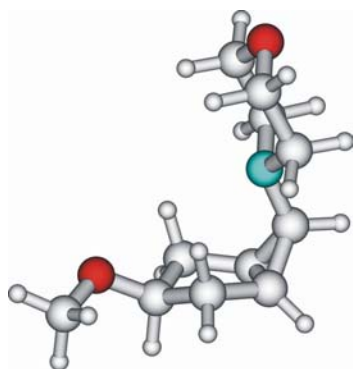


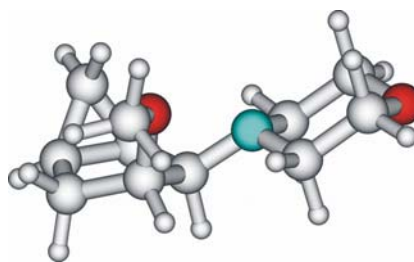
Abbildung 49. Die stabilen Konformationen beider Stereoisomere von Verbindung **53**. Darunter CCSD(T)-Relativenergien $E-E(\beta\text{-53a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol.

Die Energien der morpholin-substituierten Verbindungen wurden bei dieser Substanzklasse sowohl in Dichtefunktional- als auch in Coupled Cluster-Rechnungen ermittelt. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede von ca. 1-4 kJ/mol zur energetischen Abfolge der NH_2 -Derivate. Die Reaktionsenergien sind demnach nur schwach vom sterischen Aufwand des Aminorestes abhängig.



β -56a

0,0 (0,0)



β -55c

13,2 (9,7)

Abbildung 50. Die stabilen Konformationen der morpholin-substituierten Verbindungen **55** und **56**. Darunter B3LYP-Relativenergien $E-E(\beta\text{-56a})$ in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) ohne Korrektur der Nullpunktenergien in kJ/mol.

Tabelle 9. Energiedifferenzen un- und monosubstituierter 2 β - und 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexane $E(\mathbf{B})-E(\mathbf{A})$ ohne (ΔE) und mit (ΔE_{solv}) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

A	B	$\Delta E_{\text{B3LYP}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	E_{solv}	$\Delta E_{\text{solv}}^{\text{b}}$
32a	32c	-5,8	-6,3	-6,2	1,3	-4,9
β-44a	α-43a	5,8	1,7	1,4	-0,9	0,5
	α-43c	-6,5	-9,7	-9,7	-1,8	-11,5
	β-43a	4,5	-0,1	0,2	2,8	3,0
	α-44a	-0,6	0,0	0,2	1,9	2,1
	α-44c	-7,2	-6,0	-5,7	2,9	-2,8
β-46a	α-45c	7,8	-	-	-4,8	(3,0)
	β-45c	18,0	-	-	-7,9	(10,1)
	α-46a	0,7	-	-	-3,6	(-2,9)
	α-46c	-5,6	-	-	-2,2	(-7,7)
β-54a	α-53a	3,4	0,0	-0,1	-1,0	2,4
	α-53c	-10,0	-13,6	-13,2	-1,2	-10,8
	β-53a	3,7	-1,2	-0,8	2,9	2,1
	α-54a	-1,9	-2,1	-2,2	2,1	-0,1
	α-54c	-8,5	-9,4	-8,8	3,5	-5,2
β-56a	β-55c	13,2	-	-	-3,5	(9,7)

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktenergien; b) Werte in runden Klammern aus B3LYP-Rechnungen.

III.3.5 Protonierte Amino-methoxy-bicyclo[3.1.0]hexane

2 β ,3 β - und 3 β ,6 β -substituierte Verbindungen

Durch Protonierung der amino- und methoxy-substituierten Bicyclen β -53 und β -54 erhält man die Verbindungen β -57 und β -58. Zu denselben Strukturen gelangt man durch Addition eines Methanolmoleküls an das aminosubstituierte Trishomocyclopropenylum-Kation **11a**.

Unsere Berechnungen ergaben, dass nur die N-protonierten Spezies β -59c und β -60c stabilen Strukturen in der Gasphase entsprechen, da im Verlaufe der Geometrieoptimierung von O-protonierten Verbindungen stets ein Protonentransfer zum Stickstoffatom stattfindet. Der dabei beobachtete Energiegewinn beträgt jeweils etwa 40-50 kJ/mol.

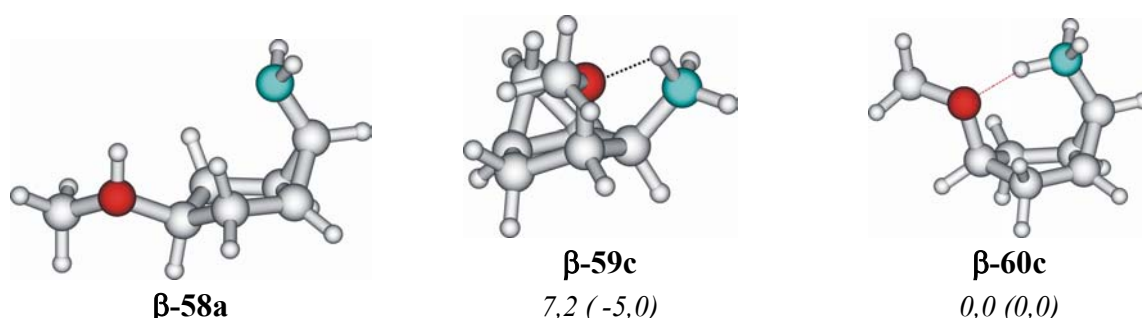


Abbildung 51. Der O-protonierte Bicyclus β -58a (links) ist nicht stabil gegenüber einem intramolekularen Protonentransfer, der ihn in Verbindung β -60c (rechts) überführt. Auch im unsymmetrisch substituierten Bicyclus ist nur die N-protonierte Spezies β -59 stabil. Für die beiden stabilen Verbindungen sind die CCSD(T)-Relativenergien $E-E(\beta$ -60c) in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) in kJ/mol angegeben.

Durch die zusätzliche positive Ladung zwischen den beiden Heteroatomen entsteht eine Wasserstoffbrückenbindung. Im symmetrisch substituierten Bicyclus liegen ein O-H-Abstand von 156 pm und ein O-H-N-Winkel von 162° vor. Besonders die Wannenkonformation des C₆-Rings ist stabilisiert. Im Sessel und in der unsymmetrisch substituierten Verbindung ist die O-H-N-Brücke nicht bzw. nur sehr abgeschwächt ausgebildet. Im 1 β -substituierten Amino-bicyclus ist der O-H-Abstand mit 183 pm relativ lang und die N-H-Bindung um 4 pm gegenüber der in β -60c verkürzt. Der Fünfring O-C-C-N-H in β -59c verhindert offensichtlich die Ausbildung einer für eine starke Wasserstoffbrücke optimalen Struktur, während in β -60c eine nahezu lineare Anordnung der drei an der H-Brücke beteiligten Atome sowie ein günstiger Abstand der beiden Schweratome möglich ist. Coupled Cluster-Rechnungen zufolge ist diese Verbindung in der Gasphase um rund 7 kJ/mol energieärmer. Die höhere Ladungsdichte in β -59c bewirkt aber eine stärkere Solvation dieser Verbindung und hat zur Folge, dass sie in Methanol um rund 5 kJ/mol günstiger als β -60c ist (Tabelle 10).

Tabelle 10. Energiedifferenzen protonierter Amino-methoxy-bicyclo[3.1.0]hexane $E(X)-E(\beta\text{-60c})$ ohne (ΔE) und mit (ΔE_{solv}) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Isomer X	$\Delta E_{\text{B3LYP}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	E_{solv}	ΔE_{solv}
$\beta\text{-59c}$	11,8	7,4	7,2	-12,1	-5,0
$\alpha\text{-57c}$	148,1	-	-	-78,3	(69,8)
$\alpha\text{-58a}$	137,1	-	-	-61,0	(76,1)
$\alpha\text{-58c}$	126,6	-	-	-58,6	(68,1)

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien; b) Werte in runden Klammern aus B3LYP-Rechnungen.

2 β ,3 α - und 3 α ,6 β -substituierte Verbindungen

Nimmt der Methanolsubstituent, wie in den Verbindungen $\alpha\text{-57}$ und $\alpha\text{-58}$, eine α -Position ein, so kann keine Wasserstoffbrücke zum β -ständigen Aminorest ausgebildet werden. Es findet daher auch kein direkter Protonentransfer vom O- zum N-Atom statt. Beide Effekte bewirken, dass die Gasphasenenergien der Derivate $\alpha\text{-57}$ und $\alpha\text{-58}$ etwa 125-150 kJ/mol über der von Verbindung $\beta\text{-60c}$ liegen (Tabelle 10). Die relativ hohen Solvatationsenergien der α -MeOH-Derivate in Methanol von rund 70 kJ/mol verringern die Energiedifferenz zu $\beta\text{-60c}$ knapp um die Hälfte.

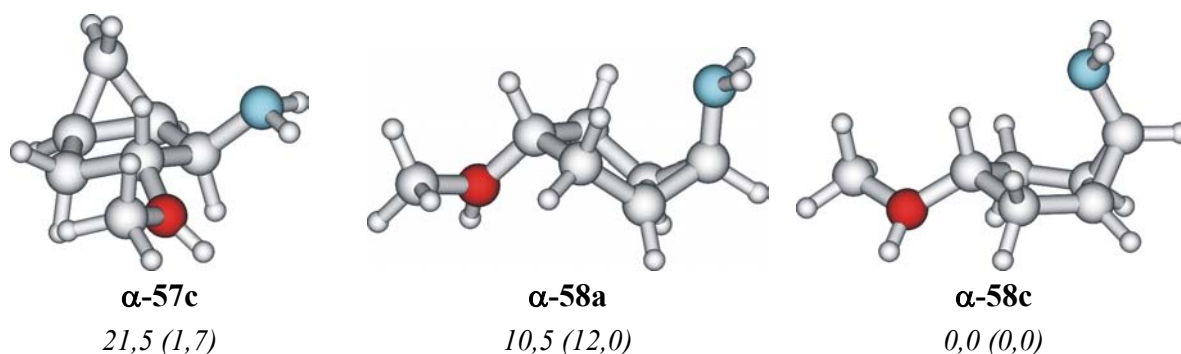


Abbildung 52. Strukturen 2 β ,3 α - und 3 α ,6 β - methanol-amino-substituierter Bicyclo[3.1.0]hexane. Darunter B3LYP-Relativenergien in Gasphase und in Methanol (in runden Klammern) ohne Korrektur der Nullpunktsenergien.

III.4 Reaktionsschritte der nucleophilen Substitution

III.4.1 Dissoziation / Bildung des Kations

a) Einfluss der Konformation auf den Dissoziationskanal

Die heterolytische Spaltung einer polaren Kohlenstoff-Chlor-Bindung (Abbildung 53) stellt den ersten Schritt einer nucleophilen Substitutionsreaktion dar – eine kationische Zwischenstufe wird ausgebildet. In welcher Konstitution oder Konformation diese entsteht, kann a priori nicht angegeben werden, da mehrere Wege der solvolytischen Spaltung denkbar sind, wenn das Edukte in verschiedenen Konformationen vorliegen kann [62].

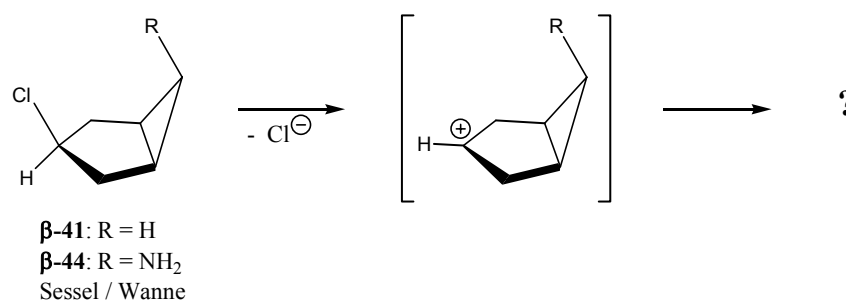


Abbildung 53. Heterolytische $\beta\text{-Cl-C(3)}$ -Bindungsspaltung in symmetrisch substituierten Bicyclen: Die Konformation der Zwischenstufe hängt auch von der Konformation des Eduktes ab.

Im den hier betrachteten Fällen besitzen sowohl die chloresubstituierte Ausgangsverbindung als auch der intermediäre kationische Bicyclus je zwei konformere bzw. isomere Zustände. Der Dissoziationsprozess kann also in mehreren Reaktionskanälen stattfinden, die verschiedenen Tälern in der Energiehyperfläche entsprechen. Die Energie der C-Cl-Bindungstrennung kann daher nicht durch eine eindimensionale Funktion des Abstandes beschrieben werden, sondern muss die Konformation der Reaktanden berücksichtigen.

Tabelle 11. Reaktionsenergien von Dissoziationsprozessen ohne (ΔE) und mit (ΔE_{solv}) Berücksichtigung der Solvation durch Methanol.

Reaktion	$\Delta E_{\text{B3LYP}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	E_{solv}	ΔE_{solv}
$\beta\text{-41a} \rightarrow 1\text{a} + \text{Cl}^-$	599,4	643,1	637,5	-499,8	137,8
$\beta\text{-43a} \rightarrow 11\text{a} + \text{Cl}^-$	578,4	628,6	622,7	-500,2	122,5
$\beta\text{-44a} \rightarrow 11\text{a} + \text{Cl}^-$	582,8	628,5	622,9	-497,5	125,5
$\beta\text{-44a} \rightarrow 13 + \text{Cl}^-$	438,9	469,5	475,0	-494,4	-19,4
$\alpha\text{-43a} \rightarrow 15 + \text{Cl}^-$	531,3	578,2	577,2	-524,0	53,2
$\alpha\text{-44c} \rightarrow 13 + \text{Cl}^-$	446,1	475,5	480,8	-497,3	-16,5

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

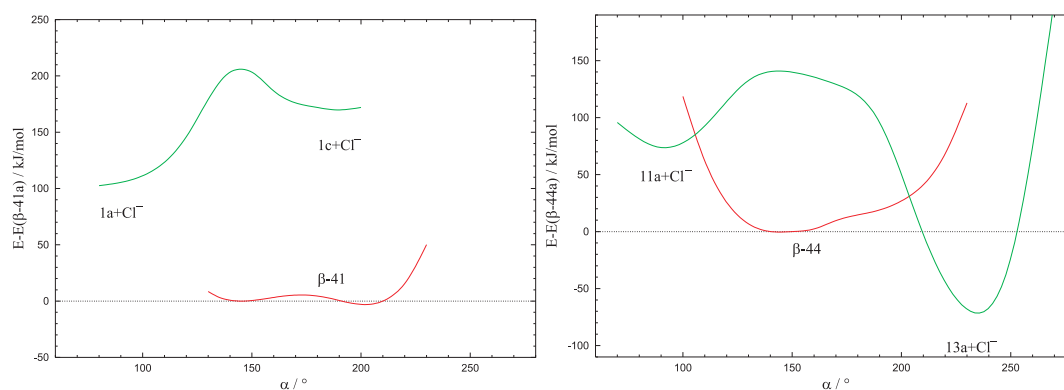


Abbildung 54. Potentielle Energien der 3 β -Chlor-Derivate **β -41** (links) und **β -44** (rechts) und der entsprechenden Ionenpaare **1c+Cl⁻** und **11/13+Cl⁻**. B3LYP-Werte unter Berücksichtigung des Solvenseinflusses (Solvens Methanol). Die dargestellten Potentialkurven stellen nur Schnittflächen der Energiehyperfläche dar, die in der Nähe des Gleichgewichtsabstands ($R_e(\text{C-Cl}) \approx 1,8 \text{ \AA}$) bzw. bei unendlich großem Abstand $R(\text{C-Cl})$ verlaufen.

Auch aus einer gemeinsamen Abtragung der Potentialkurven der Edukte und der intermediären Ionenpaare in Abhängigkeit vom Faltungswinkel α (Abbildung 54) wird nicht direkt ersichtlich ist, welche Konformation die resultierende Zwischenstufe im Verlauf der Dissoziation einnehmen wird.

Ein „vertikaler“ Übergang, d.h. bei festgehaltenem α , führt im 3 β -Chlor-Bicyclus **β -41** von der Wannenkongformation zum halbsesselförmigen Kation **1c**, während vom Sessel ausgehend der Übergangszustand **1b** erreicht wird, der dann sowohl zu **1c** als auch zum Trishomocyclopropenyl-Kation **1a** werden kann. Sehr ähnlich ist auch die Situation bei Verbindung **β -44**: Der Faltungswinkel des Eduktes entspricht etwa dem des Übergangszustandes zwischen dem trishomokonjugierten Kation **11a** und der Käfigstruktur **13**, so dass zunächst keine Aussage über das bevorzugt entstehende Kation gemacht werden kann.

Da jedoch nicht davon auszugehen ist, dass die Trennung der C-Cl-Bindung vertikal erfolgt, wurde von uns eine „adiabatische“ Betrachtung des Dissoziationsprozesses durchgeführt, bei der sowohl der C-Cl-Bindungsabstand als auch der Faltungswinkel systematisch variiert wurden bei gleichzeitiger Relaxationsmöglichkeit für alle anderen inneren Koordinaten.

Tabelle 12. Aktivierungsenergien^a ohne (E_a) und mit ($E_{a,\text{solv}}$) Berücksichtigung der Solvation^b durch Methanol.

Reaktion	R	$E_{a,\text{B3LYP}}^b$	$E_{a,\text{CCSD(T)}}^b$	E_{solv}	$E_{a,\text{solv}}$
β-43a \rightarrow 11a + Cl⁻	2,8	160,9	202,5	-51,8	150,8
β-44a \rightarrow 11a + Cl⁻	2,6	162,0	197,1	-77,8	119,4
β-44a \rightarrow 13 + Cl⁻	3,5	235,9	303,9	-110,5	193,4
α-43a \rightarrow 15 + Cl⁻	3,2	210,0	269,0	-90,5	178,5
α-44c \rightarrow 13 + Cl⁻	2,5	103,5	132,0	-38,9	93,1

a) Differenz zwischen der Energie beim Abstand R und der Energie des Ausgangszustandes, R in Å; b) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

b) Dissoziation im 3 β -Chlor-bicyclo[3.1.0]hexan

Im Höhenliniendiagramm der Dissoziation des 3 β -Chlor-bicyclo[3.1.0]hexans **β -41** (Abbildung 55) ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Abstand $R(\text{C}(3)\text{-Cl})$ die Barriere zwischen den beiden Reaktionskanälen zunimmt. Beim größten berechneten Wert von $R=3,4$ Å ist diese etwa 30 kJ/mol hoch. Von der Wanne (**β -41c**) ausgehend, erscheint die Dissoziation zum Ionenpaar **1c**/Chlorid begünstigt. Liegt die Sessel-Konformation **β -41a** als Startpunkt vor, so kann eine leichte Bevorzugung der Bildung des THCP-Kations **1a** abgeleitet werden.

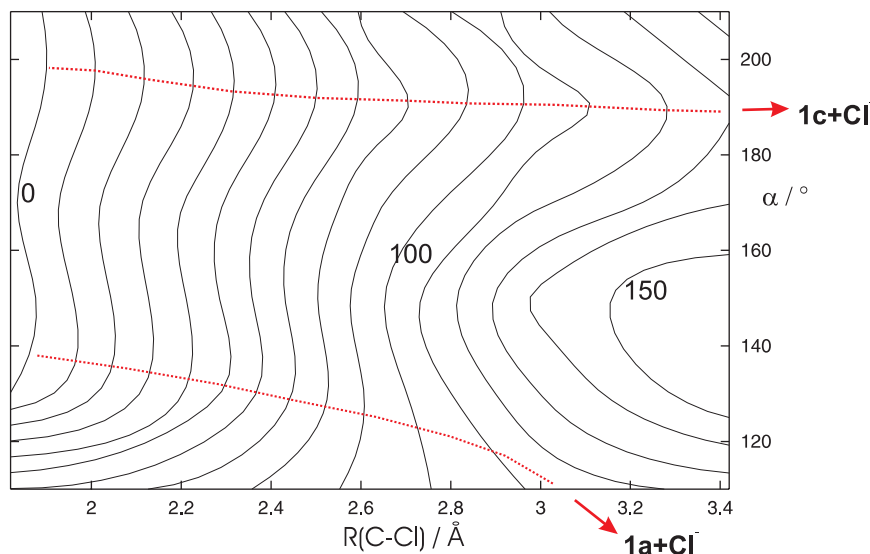


Abbildung 55. Ausschnitt der Energiehyperfläche der C-Cl-Bindungsbrechung in **β -41**. Abgetragen sind Höhenlinien der Relativenergie $E-E(\beta\text{-41})$ im Abstand von 10 kJ/mol. Werte aus B3LYP-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinfluss (Solvens Methanol).

c) Dissoziation im 6 β -Amino-3 β -chlor-bicyclo[3.1.0]hexan

Qualitativ ähnlich sind die Verhältnisse beim 3 β -chlor-substituierten 6-Amino-Bicyclus **β -44** (Abbildung 56): Ab einem Abstand $R(\text{C-Cl})=3,5$ Å trennt eine Energiebarriere die beiden Dissoziationspfade. Bei unendlichem Abstand wird diese Barriere zum Übergangszustand **11b**, welcher den trishomokonjugierten Bicyclus **11a** von der Käfigstruktur **13** trennt (Abbildung 34). Wichtig für eine quantitative Beschreibung der Energieprofile der beiden Dissoziationswege sind vor allem die zugehörigen Übergangszustände. Aus der vorliegenden Abbildung kann deren ungefähre Lage sofort abgelesen werden, da sowohl der Rand der Senke um das Ionenpaar **13**/Chlorid bei ($R=4,5$ Å; $\alpha=190^\circ$) als auch der Ausgangskanal bei ($R>4$ Å; $\alpha=90^\circ$), der zu **11a**/Chlorid führt, zu erkennen sind.

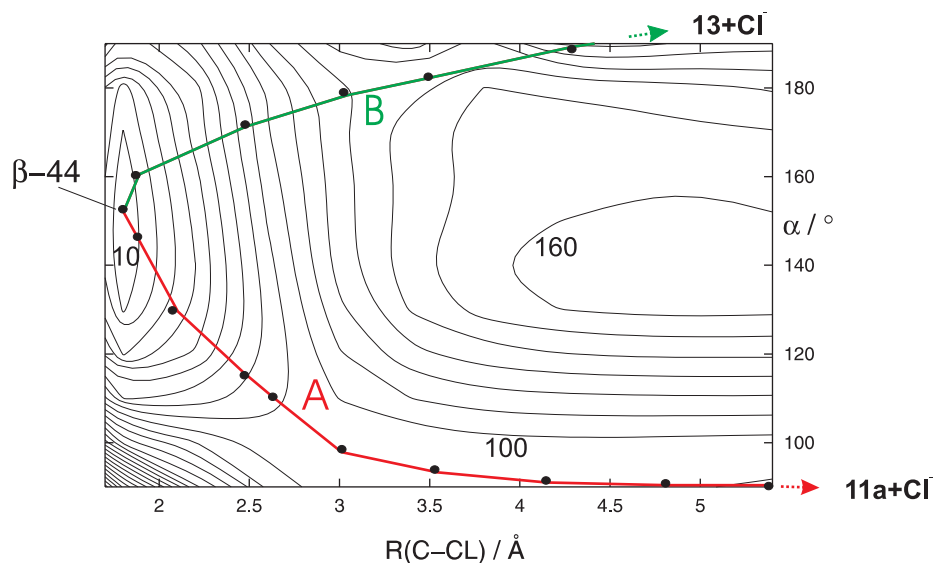


Abbildung 56. Ausschnitt der Energiehyperfläche der C-Cl-Bindungsbruchung in β -44. Abgetragen sind Höhenlinien der Relativenergie $E-E(\beta\text{-}44\text{a})$ im Abstand von 10 kJ/mol. Werte aus B3LYP-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinfluss (Solvens Methanol). Ebenfalls eingezeichnet sind die Punkte entlang der Pfade „A“ und „B“ (Erläuterung siehe Text).

Um die Potentialverläufe der beiden Dissoziationskanäle mittels Coupled Cluster-Rechnungen beschreiben zu können, ohne die gesamte Energiehyperfläche auf diesem sehr rechenintensiven Niveau abbilden zu müssen, wurden zunächst zwei Serien von Molekülgeometrien festgelegt, die den Verlauf der beiden Reaktionskanäle beschreiben.

Die Dissoziation zum Amino-THCP **11a** wird von uns als Reaktionsweg „A“, die zur Käfigverbindung **13** als Reaktionsweg „B“ bezeichnet (Abbildung 56). Mittels B3LYP-Rechnungen wurden dann jeweils zehn Molekülstrukturen errechnet, bei denen feste Werte für $R(\text{C}(3)\text{-Cl})$ und α (Tabelle 16) vorgegeben und alle anderen inneren Koordinaten optimiert wurden. Anschließend wurden die Coupled Cluster-Energien der so erhaltenen Geometrien bestimmt und zu den B3LYP-Solvatationsenergien addiert.

Beim direkten Vergleich der beiden so erhaltenen Potentialkurven (Abbildung 57) erkennt man, dass die Dissoziation zum Tricyclus **13** über eine deutlich höhere Barriere verläuft als die Konkurrenzreaktion, die zum trishomokonjugierten Kation **11a** führt. Die Energiedifferenz zwischen der Ausgangsverbindung und dem höchsten Punkt der Kurve „A“ ($R=2,6$ Å) beträgt Coupled Cluster-Rechnungen zufolge 120,0 kJ/mol (Tabelle 12); das bei einem Abstand von $R=3,5$ Å liegende Maximum entlang Weg „B“ liegt 193 kJ/mol über dem Edukt.

Diese große Differenz in den Aktivierungsenergien zeigt, dass die Bildungswahrscheinlichkeit der Käfigstruktur vernachlässigbar gering gegenüber der der Sesselstruktur ist. Eine Betrachtung der Reaktionsenergien (Tabelle 11) allein hätte diesen Schluss nicht zugelassen.

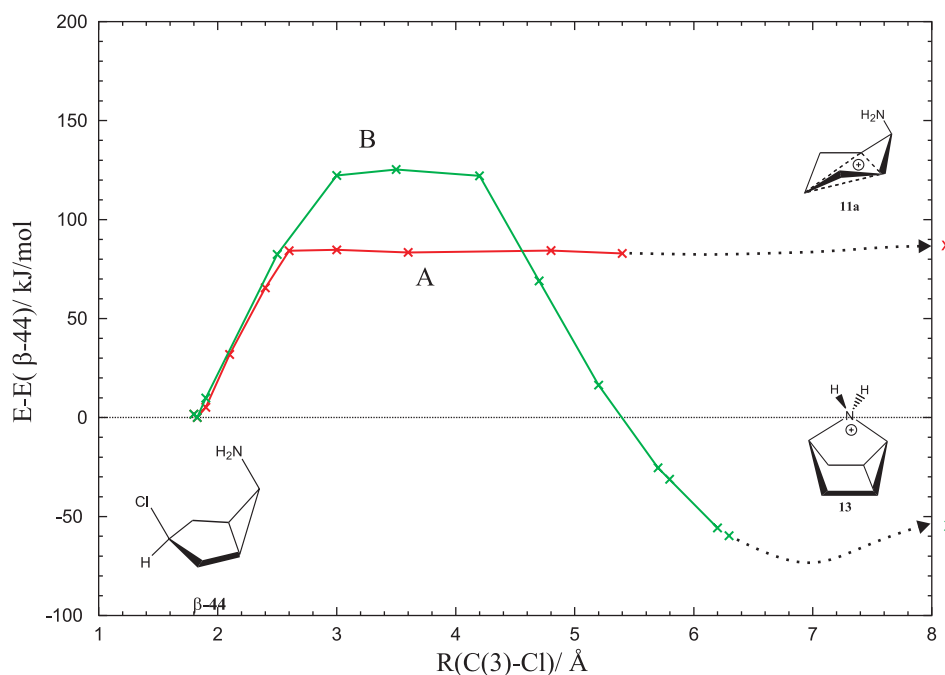


Abbildung 57. Potentielle Energie der Dissoziation von **β-44a** entlang der Reaktionspfade A und B (Erläuterung siehe Text und Abbildung 56). Werte aus B3LYP-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinfluss (Solvens Methanol). Zum Verlauf für $R \rightarrow \infty$ siehe Methodenteil.

d) Dissoziation im 2β-Amino-3β-chlor-bicyclo[3.1.0]hexan

Auch im unsymmetrisch substituierten Bicyclus 2β-Amino-3β-chlor-bicyclo[3.1.0]hexan **β-43** führt die heterolytische C-Cl-Bindungstrennung zu einem bicyclischen Kation (Abbildung 58), das sich wiederum in zur trishomokonjugierten Sessel-Konformation (**11a**) oder als Tricyclus (**15**) stabilisieren kann.

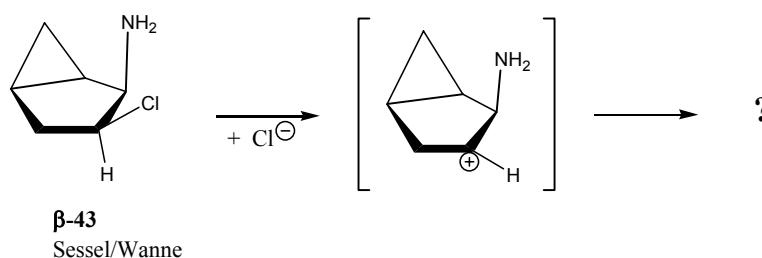


Abbildung 58. C-Cl-Bindungsspaltung im unsymmetrisch substituierten Bicyclus **β-43**.

Coupled Cluster-Berechnungen zufolge beträgt die Barriere für die Bildung des Ionenpaares **11a**/ Cl^- in Methanol rund 150 kJ/mol (Tabelle 12). Die Barriere für die Rückreaktion – die Assoziation der beiden solvatisierten Ionen – beträgt etwa 23 kJ/mol (Tabelle 14). Auf eine Untersuchung des zum Tricyclus **15** führenden alternativen Reaktionsweges wurde verzichtet.

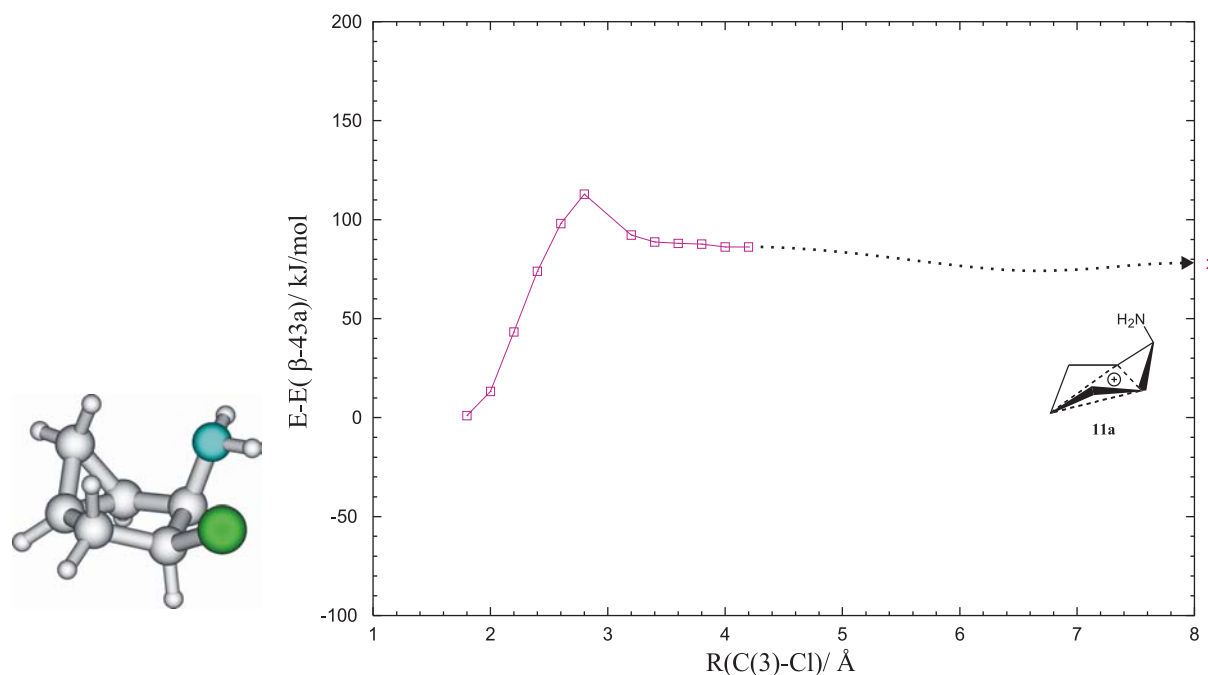


Abbildung 59. Potentielle Energie der Dissoziation von β -43a (Struktur links) zu den Ionen 11a und Cl^- . Werte aus B3LYP-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinfluss (Solvens Methanol). Zum Verlauf für $R \rightarrow \infty$ siehe Methodenteil.

e) Dissoziation im 6 β -Amino-3 α -chlor-bicyclo[3.1.0]hexan

Für den Reaktionsverlauf der heterolytischen Trennung der Chlor-Kohlenstoff-Bindung im 3 α -chlor-substituierten 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexan α -44 (Abbildung 60) ist es unseren Berechnungen zufolge unerheblich, ob die Dissoziation in einer Sessel- oder Wannenkongformation beginnt. Bei einem Abstand $R(\text{C}(3)\text{-Cl})$ von etwa 2,4 Å ist auf beiden Wegen dieselbe Molekülstruktur entstanden. Bei einer weiteren Bindungsdehnung um 10 pm wird der Übergangszustand erreicht, der ca. 90 kJ/mol ($E_{\text{CCSD(T)}}$) über der Energie des Eduktes α -44c liegt (Abbildung 61 und Tabelle 12).

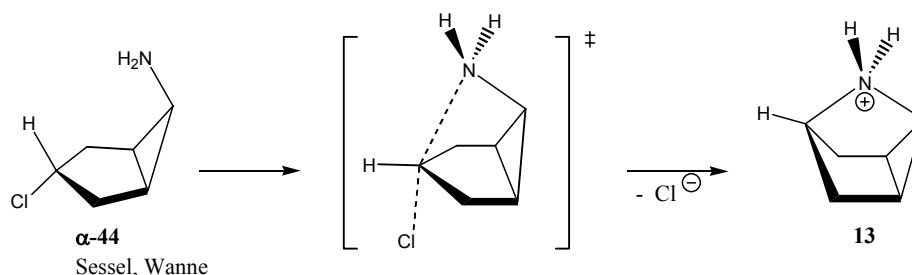


Abbildung 60. C-Cl-Bindungsspaltung im 6 β -amino-3 α -chlor-substituierten α -44 Bicyclus führt zur Käfigverbindung 13.

Im Energiemaximum liegt ein halbsesselförmiges Bicyclohexylium-Kation vor, das noch Kontakt zur Abgangsgruppe und gleichzeitig schon eine Ausrichtung des nichtbindenden Elektronenpaars der Aminogruppe auf das Kohlenstoffzentrum C(3) aufweist. Eine derartige

Anordnung ist charakteristisch für intramolekulare nucleophile Substitutionsreaktionen (S_Ni). Die Aminogruppe begünstigt den Abgang des Chlorid-Ions, addiert sich nucleophil an C(3) und führt letztlich zu einer Inversion der Konfiguration an diesem Kohlenstoff. Produkt dieser Reaktion ist ein Ionenpaar, bestehend aus einem Chlorid-Ion und der Käfigverbindung **13**.

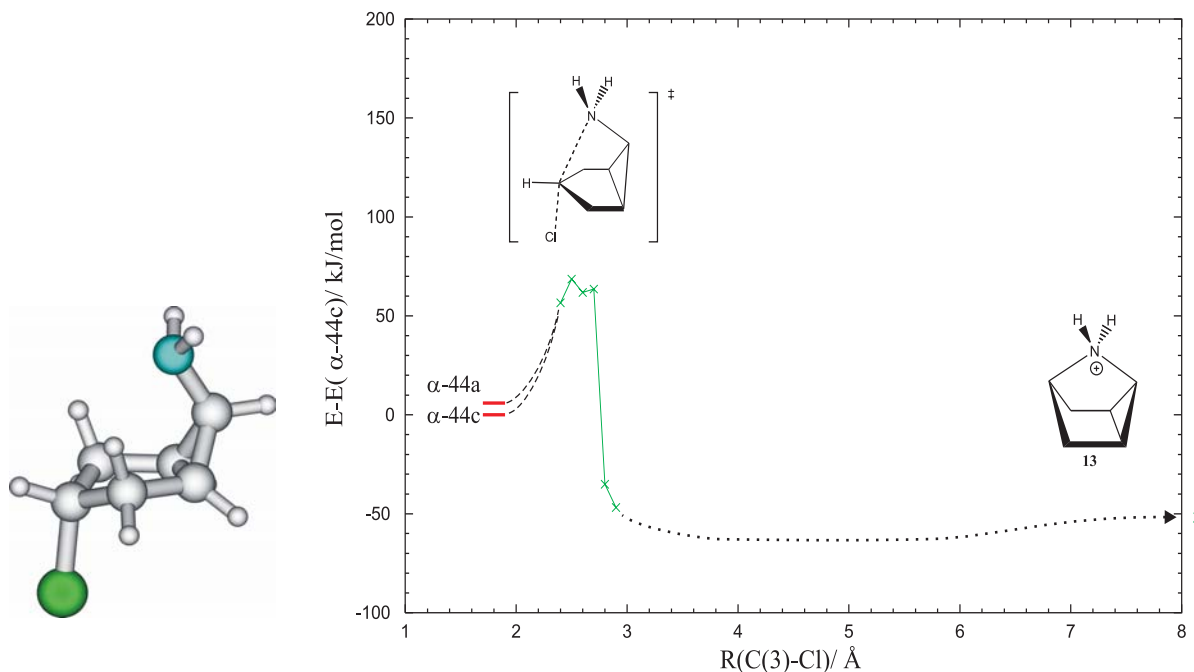


Abbildung 61. Potentielle Energie der Dissoziation von α -44a (Struktur links) und α -44c zur Käfigverbindung **13** und Cl^- . Werte aus B3LYP-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinfluss (Solvens Methanol). Zum Verlauf für $R \rightarrow \infty$ siehe Methodenteil.

Für den umgekehrten Prozess, also die Assoziation dieser beiden Ionen in Methanol beträgt die Barriere rund 115 kJ/mol (Tabelle 14).

Dieser Reaktionsverlauf stimmt mit einer Beobachtung von Vilsmaier und Napast [60] überein, wonach der baseninduzierte Zerfall einer 3 β -Chlorsulfinylverbindung zunächst über Verbindung α -46 als Zwischenstufe abläuft und sich aus dieser letztlich die Käfigverbindung **26c** bildet (Abbildung 62).

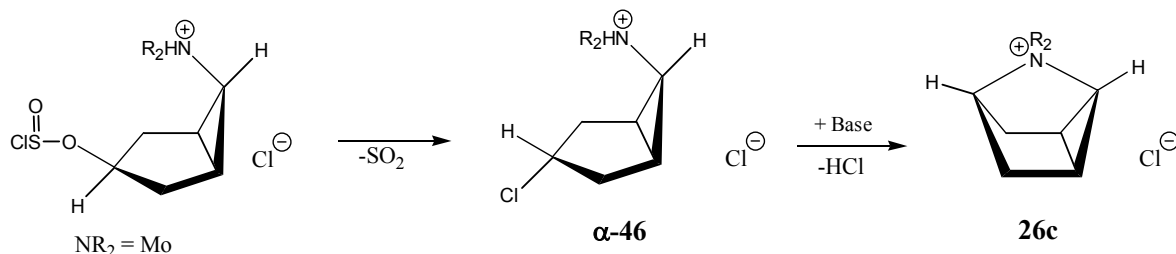


Abbildung 62. SO_2 -Eliminierung einer Chlorsulfinylverbindung führt über α -46 zum Azoniatricyclin **26c**.

f) Dissoziation im 2 β -Amino-3 α -chlor-bicyclo[3.1.0]hexan

Findet die α -Cl-C-Bindungstrennung im unsymmetrisch substituierten Bicyclus **α -43** statt, so entsteht neben einem Chlorid-Anion das tricyclische Aziridiniumion **15** (Abbildung 63). Auch hier ist in Analogie zum vorigen Abschnitt anzunehmen, dass ein S_Ni- Mechanismus zugrunde liegt.

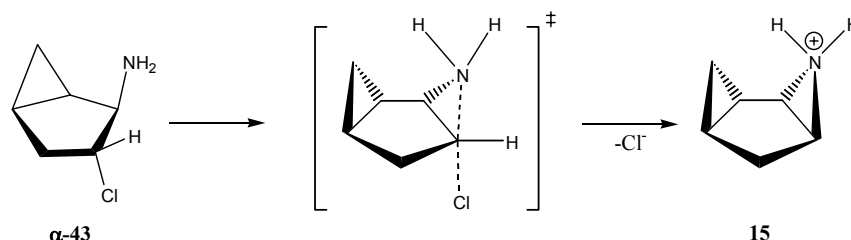


Abbildung 63. C-Cl-Bindungsspaltung im 2 β -amino-3 α -chlor-substituierten Bicyclus **α -43** führt zum tricyclischen Aziridiniumion **15**.

Aus den Energien der Edukte und Produkte wurde eine Reaktionsenergie in Methanol von +53,2 kJ/mol errechnet (Tabelle 11). Die Barriere der Dissoziation wird bei einem C-Cl-Abstand von 320 pm erreicht und ist im Solvens etwa 180 kJ/mol hoch (Abbildung 64 und Tabelle 12). Die Aktivierungsenergie der Assoziation der beiden methanol-solvatisierten Ionen **15** und Cl⁻ beträgt unseren Rechnungen zufolge rund 124 kJ/mol (Tabelle 14).

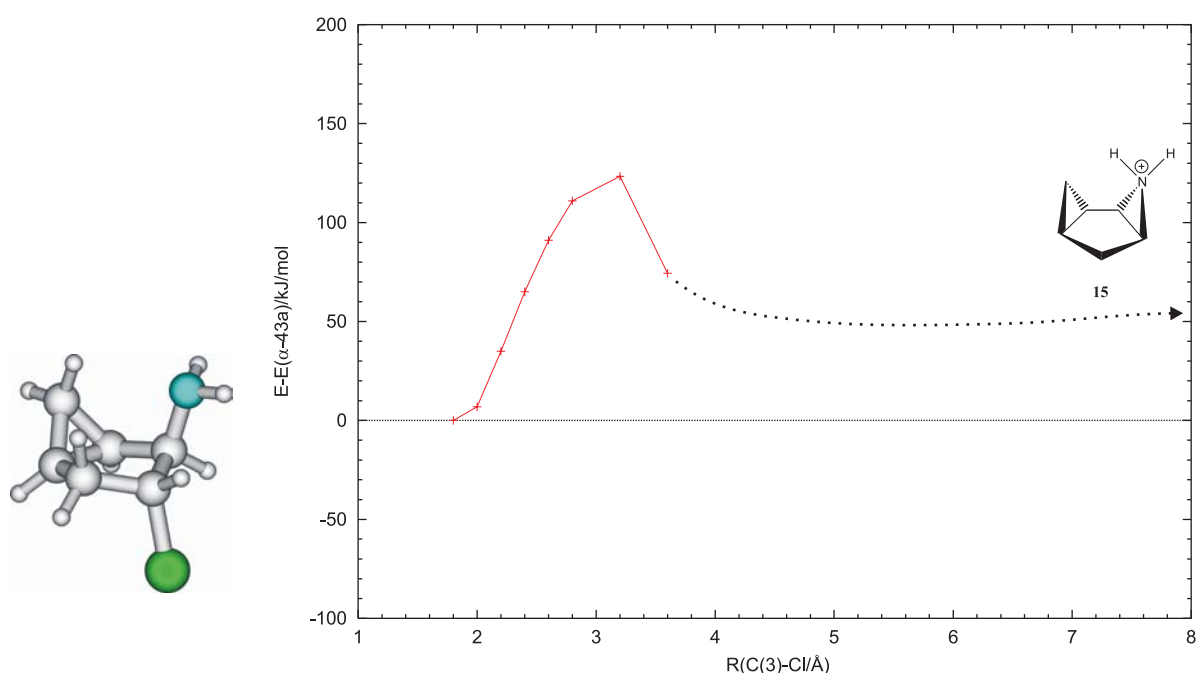


Abbildung 64. Potentielle Energie der Dissoziation von **α -43a** (Struktur links) zu den Ionen **15** und Cl⁻. Werte aus B3LYP-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinfluss (Solvens Methanol). Zum Verlauf ab $R \rightarrow \infty$ siehe Methodenteil.

g) Zwischenfazit

3 β -Chlor-6 β -amino-bicyclo[3.1.0]hexan (**β -44**) kann durch heterolytische Spaltung der C(3)-Cl-Bindung in das Trishomocyclopropenylum-Kation **11a** oder den kationischen Tricyclus **13** übergehen. Die Dissoziation in Kation **11a** und Chlorid besitzt im polaren Solvens Methanol eine um ca. 70 kJ/mol geringere Aktivierungsenergie als der zum Käfig **13** führende Konkurrenzprozess (Abbildung 65).

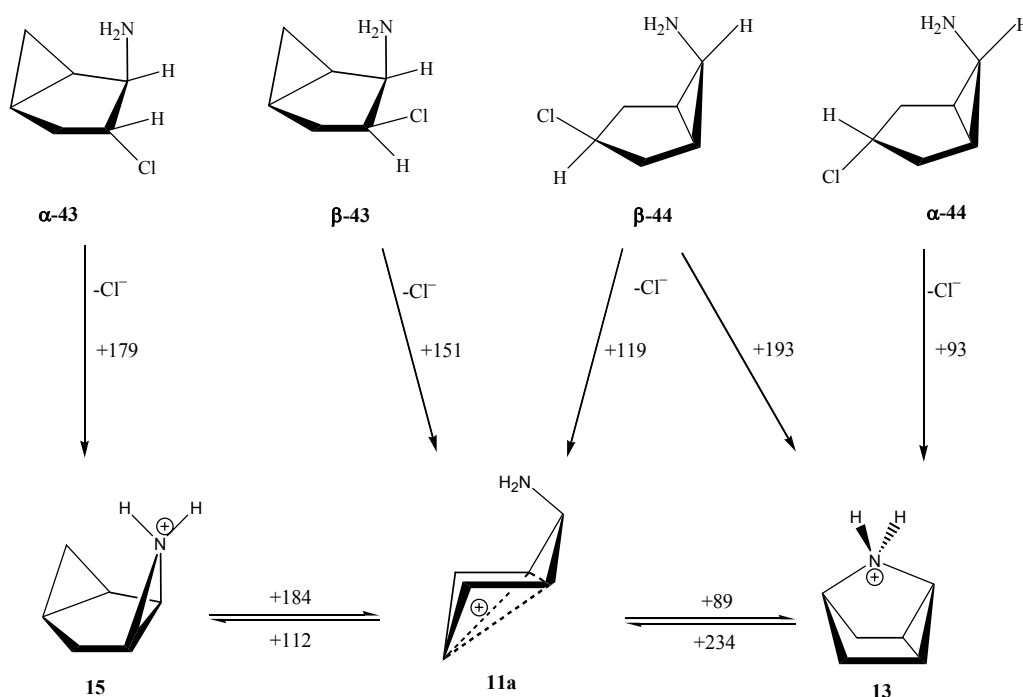


Abbildung 65. Dissoziation der α - und β -chlor-substituierten Edukte zum Trishomocyclopropenylum-Kation **11a** oder einem der kationischen Tricyclen **13** und **15**. **11a** kann sich unter C-N-Bindungsknüpfung in einen Tricyclus umwandeln. Werte an Reaktionspfeilen sind Aktivierungsenergien $E_{a, \text{solv}}$ (CCSD(T) in kJ/mol).

Die Dissoziation der C-Cl-Bindung in 3 α -chlor-substituierten Verbindungen (**α -43**, **α -44**) verläuft über eine Halbsesselkonformation des Fünfrings zu den tricyclischen Kationen **13** und **15**. Das konjugierte Kation **11a** kann hingegen nur aus einem β -chlor-substituierten Bicyclus entstehen.

Die Dissoziation der symmetrisch substituierten Verbindungen weist gegenüber den unsymmetrisch substituierten Bicyclen unseren Rechnungen zufolge im Solvens stets eine deutlich geringere Aktivierungsenergie auf.

Das folgende Termschema gibt nochmals einen Überblick über die Relativenergien der Edukte, der intermediären Ionenpaare und der dazwischen liegenden Übergangszustände:

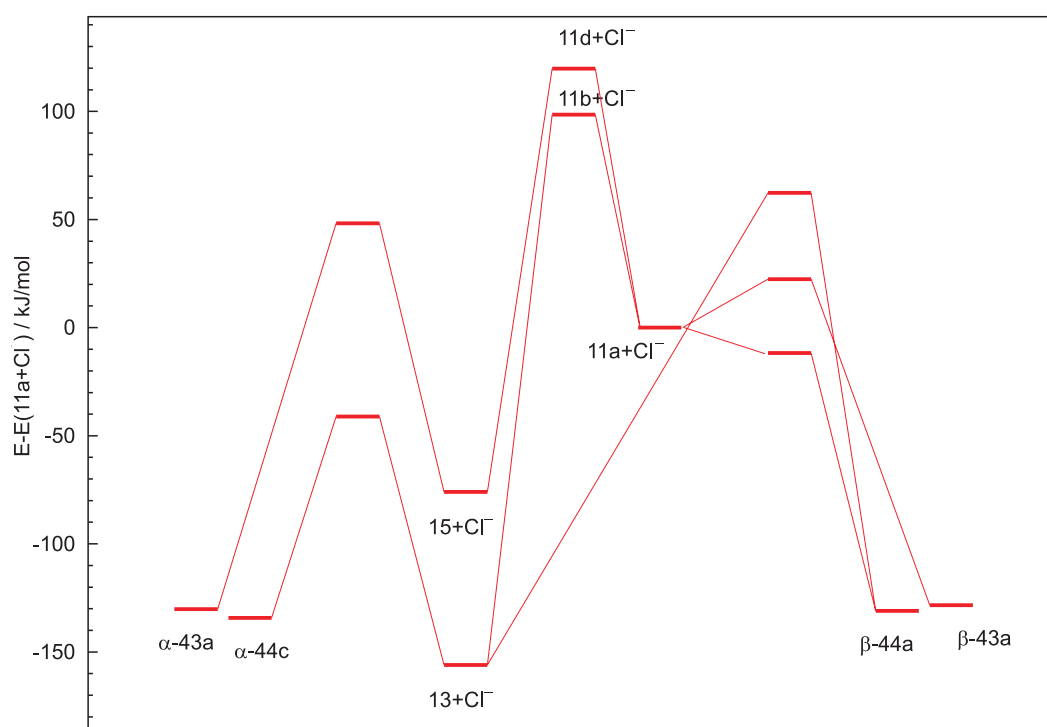


Abbildung 66. CCSD(T)-Energien (ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien) der 3 α - und 3 β -chlor-substituierten 2 β - und 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexane, der Ionenpaare **13**/Cl⁻ und **15**/Cl⁻ sowie der Übergangszustände der Dissoziationsreaktionen relativ zum System **11a**/Cl⁻.

III.4.2 Angriff des Nucleophils / Bildung der Produkte

a) Konkurrenz der Nucleophile

Im zweiten Schritt einer S_N1 -Reaktion findet die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem intermediären Kation und einem angreifenden Nucleophil statt. Dabei konkurrieren die im Reaktionsmedium vorliegenden nucleophilen Teilchen bei der Assoziation an die positiv geladene Zwischenstufe.

In flüssiger Phase zählen auch polare Solvensmoleküle sowie die aus der Ausgangsverbindung abgegangene Gruppe zu den Nucleophilen. Findet die Reaktion unter basischen Reaktionsbedingungen statt, so können außerdem Basen-Moleküle oder Solvens-Anionen nucleophil das Kation angreifen.

In einer Methanolyse sind die gelösten Ionen nahezu vollständig von Methanolkolekülen umgeben. Die extrem hohe lokale Konzentration dieser (neutralen) Reaktionspartner lässt die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion Kation-Methanol sehr groß werden. Gelöste Anionen hingegen liegen in weitaus geringerer Konzentration vor und obwohl deren Nucleophilie in der Regel größer als die von Methanol ist, sind Anion-Kation-Assoziationen nur mit geringer Wahrscheinlichkeit zu beobachten. Die Hauptfunktion eventuell vorliegender Methanolat-Anionen besteht vielmehr darin, das Methanol-Kation-Addukt zu deprotonieren und dadurch zu stabilisieren (Abbildung 67).

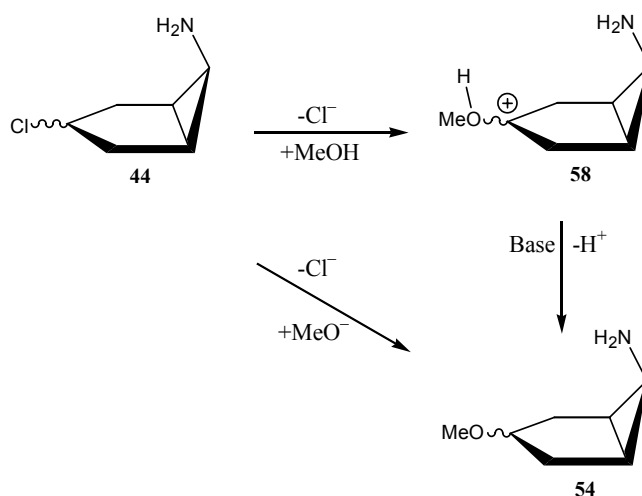


Abbildung 67. Die Substitution eines Chloridrestes in 3-Position durch ein Methanolkolekül führt zunächst zu einer kationischen Verbindung (**58**). Wird diese durch Einwirkung einer Base deprotoniert, erhält man dasselbe Produkt wie bei einer direkten Substitution des Chlorids durch Methanolat. Als Base können auch Methanolat-Anionen aus dem Medium dienen.

b) Nucleophiler Angriff des Methanol-Moleküls

Im folgenden Abschnitt wird der Angriff eines Methanolkoleküls auf die 1β - und 3β -Position des Trishomocyclopropenyliumkations **11a** untersucht (Abbildung 68). Angriffe an α -Positionen dieses Kations sind bei Betrachtung der elektronischen und strukturellen Gegebenheiten im Kation nicht zu erwarten (vgl. Abschnitt III.4.3) und wurden daher nicht

näher untersucht. Um während des Annäherungsprozesses stetige Übergänge zwischen den einzelnen Geometrien zu erhalten, wurde zusätzlich zum Abstand R(C-O) auch der Faltungswinkel α entsprechend „Pfad A“ (Abschnitt III.4.1a)) als fester geometrischer Parameter vorgegeben. Außerdem wurde der O-H-Abstand in Methanol bei 0,98 Å festgehalten, um einen Protonentransfer bereits während der Annäherung auszuschließen und Konvergenzprobleme zu vermeiden.

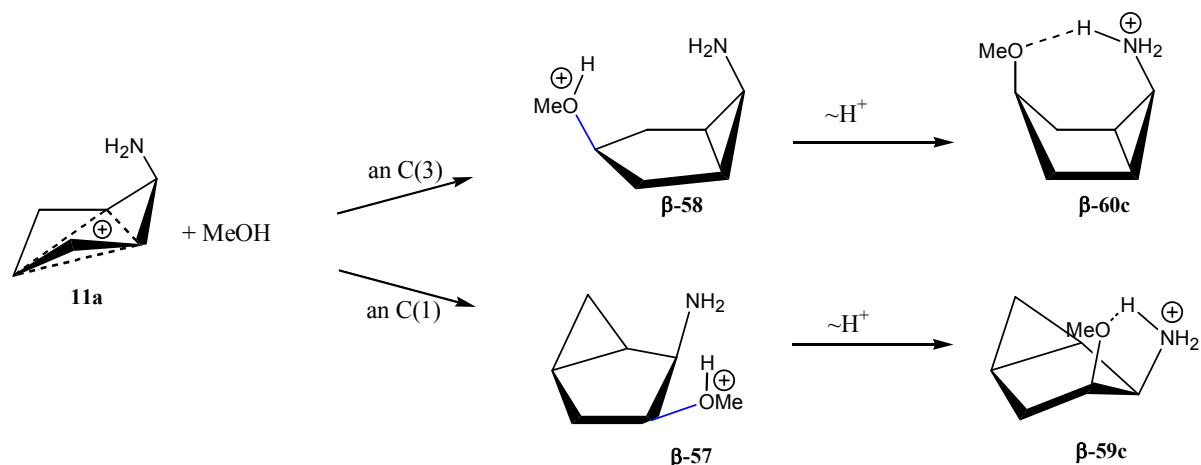


Abbildung 68. Der nucleophile Angriff eines Methanol-Moleküls auf die kationische Zwischenstufe **11a** an verschiedenen Ringpositionen führt zu den Isomeren **β-57** und **β-58**. Diese stabilisieren sich durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke und einen Protonentransfer.

Ob ein Proton letztlich auf die umgebenden Solvens- oder Basenmoleküle übertragen wird, hängt von der Basizität der Umgebung ab. Verbleibt es im Produkt, so sind unseren Rechnungen zufolge nur die Verbindungen **β-59** und **β-60** stabil, in denen das Proton auf das Stickstoffatom übertragen wurde (Abbildung 68). O-protonierte Spezies entsprechen vermutlich einer Schulter oder einer sehr flachen Mulde in der Potentialkurve des Protonentransfers zwischen den beiden Heteroatomen. Stabile Komplexe mit intakter Methanol-Einheit wie **β-61** (Abbildung 69) konnten nicht gefunden werden.

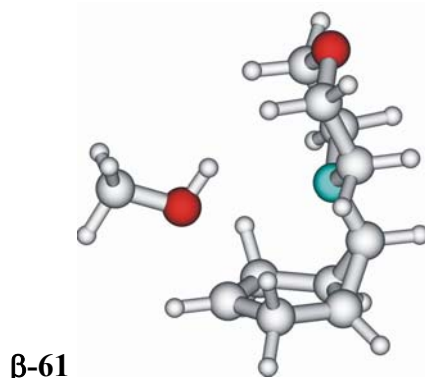


Abbildung 69. Momentaufnahme des Verlaufs der Annäherung von Methanol an das Morpholino-Trishomocyclopropenylum-Kation **26a**. Diese Anordnung entspricht keiner stabilen Verbindung.

Tabelle 13. Reaktionsenergien ohne (ΔE) und mit (ΔE_{solv}) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Reaktion	$\Delta E_{\text{B3LYP}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	E_{solv}	ΔE_{solv}
11a + MeOH \rightarrow β-59c	-188,0	-213,7	-194,8	42,4	-152,5
11a + MeOH \rightarrow β-60c	-199,8	-221,1	-202,0	54,5	-147,5
11a + OMe⁻ \rightarrow β-53a	-799,9	-844,4	-821,5	528,9	-292,6
11a + OMe⁻ \rightarrow β-54a	-803,6	-843,2	-820,6	526,0	-294,7

a) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien;

Die Annäherung eines Methanol-Moleküls an die β -Position des Ring-Kohlenstoffatoms C(3) des Kations **11a** verläuft im Solvens über eine relativ flache Energiebarriere, die Coupled Cluster-Rechnungen zufolge 24,5 kJ/mol beträgt. Die Aktivierungsenergie des alternativen Angriffs auf C(1) liegt ca. 10 kJ/mol darüber (Tabelle 14 und Abbildung 70). Auch die Reaktionsenergien der beiden Konkurrenzprozesse unterscheiden sich nur wenig (Tabelle 13). Sowohl im Solvens als auch in der Gasphase führt die Reaktion mit der geringeren Barriere jeweils auch zum stabileren Produkt **β -60c**.

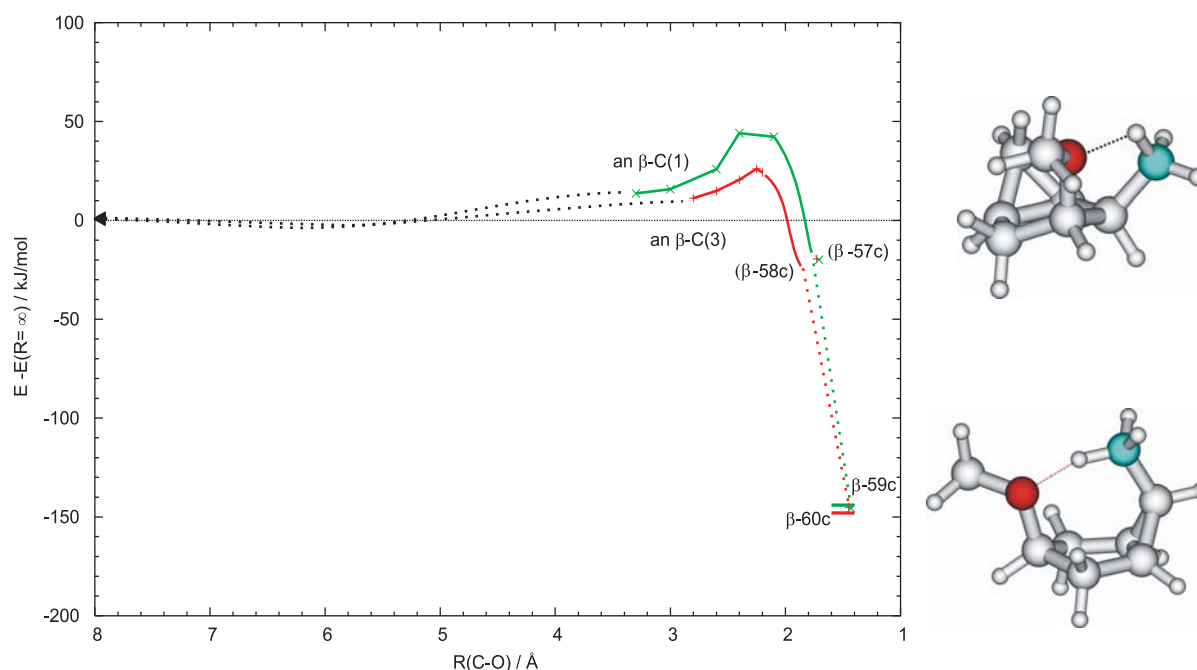


Abbildung 70. Potentielle Energie der Assoziation von Methanol an **11a** in Ringposition 1 zu Verbindung **β -59c** (Struktur rechts oben) und in Position 3 zu Verbindung **β -60c** (Struktur rechts unten). Bei diesem Prozess werden die instabilen Strukturen **β -57** bzw. **β -58** durchlaufen. Werte aus B3LYP-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinfluss (Solvens Methanol). Zum Verlauf für $R \rightarrow \infty$ siehe Methodenteil.

Liegt statt eines NH_2 - ein Morpholinsubstituent vor, so ist zu erwarten, dass der Angriff an Ringposition 1 aus sterischen und elektrostatischen Gründen (Abschnitt III.2.2a)) noch stärker benachteiligt ist und der Energieunterschied zwischen den beiden Aktivierungsbarrieren zunimmt.

Tabelle 14. Aktivierungsenergien^a ohne (E_a) und mit ($E_{a,solv}$) Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Reaktion	R	$E_{a,B3LYP}(R)^b$	$E_{a,CCSD(T)}(R)^b$	E_{solv}	$E_{a,solv}$
11a + MeOH → β-59c	2,4	2,4	-7,0	41,7	34,7
11a + MeOH → β-60c	2,25	-18,7	-20,2	44,8	24,5
11a + OMe⁻ → β-54a	3,6	-316,7	-307,7	319,5	11,8
11a + Cl⁻ → β-43a	2,8	-417,5	-426,0	448,5	22,5
11a + Cl⁻ → β-44a	2,6	-420,8	-431,4	419,7	-11,7^c
13 + Cl⁻ → β-44a	3,5	-203,0	-165,6	383,9	218,3
15 + Cl⁻ → α-43a	3,2	-321,3	-309,1	433,4	124,3
13 + Cl⁻ → α-44c	2,5	-342,6	-343,6	458,4	114,8

a) Differenz zwischen der Energie beim Abstand R und der Energie des Ausgangszustandes, R in Å; b) ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien; c) Ursache für negativen E_a -Wert siehe Text

c) Nucleophiler Angriff des Methanolat-Anions

Die von uns berechnete Barriere für den Annäherungsprozess eines Methanolat-Anions an β-C(3) des aminosubstituierten Trishomocyclopropenyliumkations **11a** unter Bildung der 3β-methoxy-substituierten Verbindung **β-54** (Abbildung 71) in Methanol ist mit 11,8 kJ/mol etwa halb so hoch wie die des analogen Prozesses der Methanol-Annäherung (Tabelle 14).

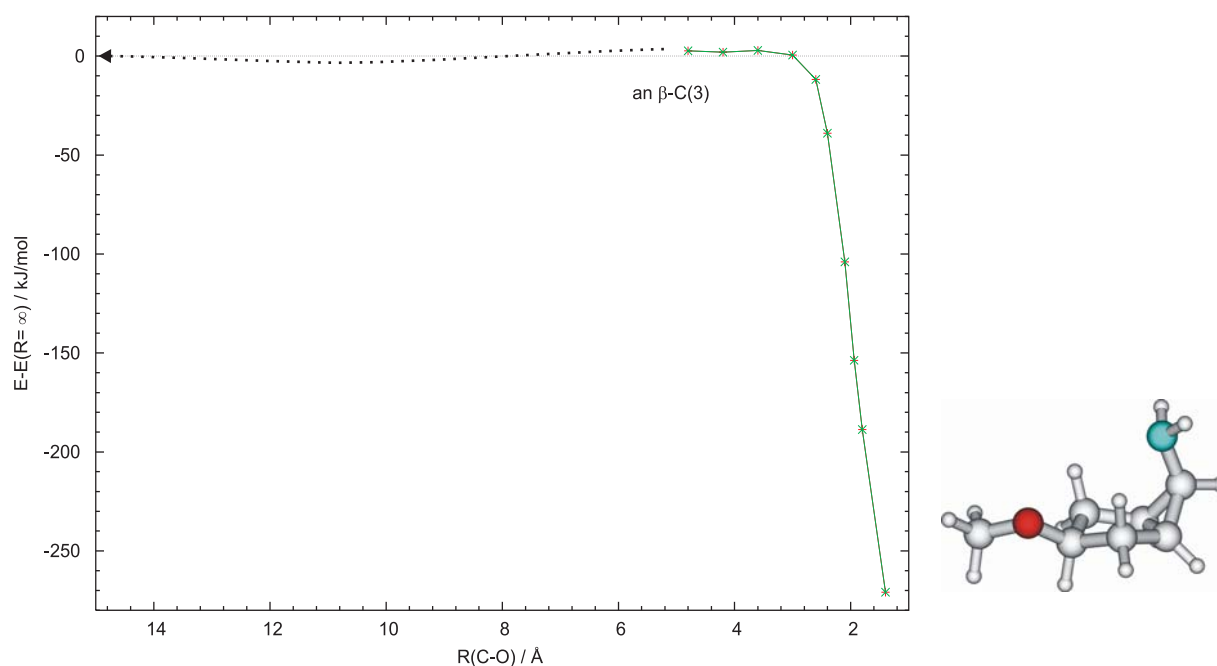


Abbildung 71. Potentielle Energie des Angriffs eines Methanolat-Anions an Ringposition 3 in **11a** unter Bildung von **β-54a** (Struktur rechts). Werte aus B3LYP-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinfluss (Solvens Methanol). Zum Verlauf für $R \rightarrow \infty$ siehe Methodenteil.

Die Reduktion der Aktivierungsenergie beim Übergang vom Neutalmolekül Methanol zur konjugierten Base Methanolat kann als Folge der stärkeren Nucleophilie des Anions angesehen werden. Die Barriere eines Angriffs eines Methanolat-Anions auf Ringposition C(1) in **11a** wurde nicht berechnet.

d) Nucleophiler Angriff des Chlorid-Ions

Die Assoziationsreaktionen eines Chlorid-Anions an Kation **11a** entsprechen den Rückreaktionen der bereits in den Abschnitt III.4.1 beschriebenen Dissoziationen der Verbindungen **β -43** und **β -44**. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass den Hin- und Rückreaktionen jeweils derselbe Potentialverlauf zugrunde liegt.

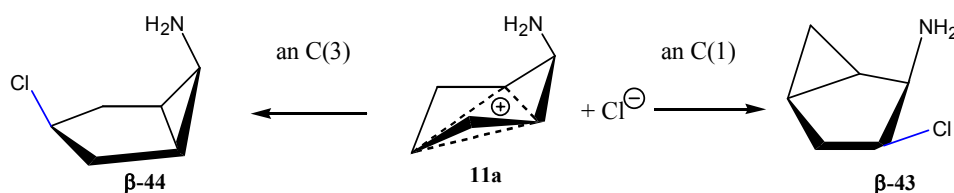


Abbildung 72. Der nucleophile Angriff eines Chlorid-Ions auf die kationische Zwischenstufe **11a** an den Positionen β -C(1) und β -C(3) führt zu den Isomeren **β -43** und **β -44**.

Der Angriff auf C(3) läuft eigentlich ohne Barriere ab. Er weist vielmehr bei einem Abstand $R(C(3)-O)$ von 2,6 Å einen negativen Energiewert (Summe der CCSD(T)-Energie und der B3LYP-Solvatationsenergie) in Höhe -11,7 kJ/mol auf. Verwendet man diesen Wert, so weisen die Aktivierungsenergien der beiden in Abbildung 72 dargestellten Prozesse eine Differenz von mehr als 30 kJ/mol (Tabelle 14) aus.

III.4.3 Stereo- und Regiochemie des nucleophilen Angriffs

a) Allgemeines

Der Angriff eines Nucleophils am aminosubstituierten Trishomocyclopropenylum-Kation **11a** kann sowohl an der α - als auch an der β -Seite des Rings stattfinden. Der zweite Schritt der Substitution führt demnach zu stereoisomeren Produkten. Da sich die Ringpositionen C(1) und C(5) von C(3) chemisch unterscheiden, besteht außerdem die Möglichkeit der Bildung von Regioisomeren (Abbildung 73).

Die in den vorhergehenden Abschnitten dargelegten Relativenergien der Ausgangs-, Übergangs- und Endzustände der konkurrierenden Prozesse erlauben es nun, Aussagen über die Stereo- und Regioselektivität dieses Schrittes zu treffen.

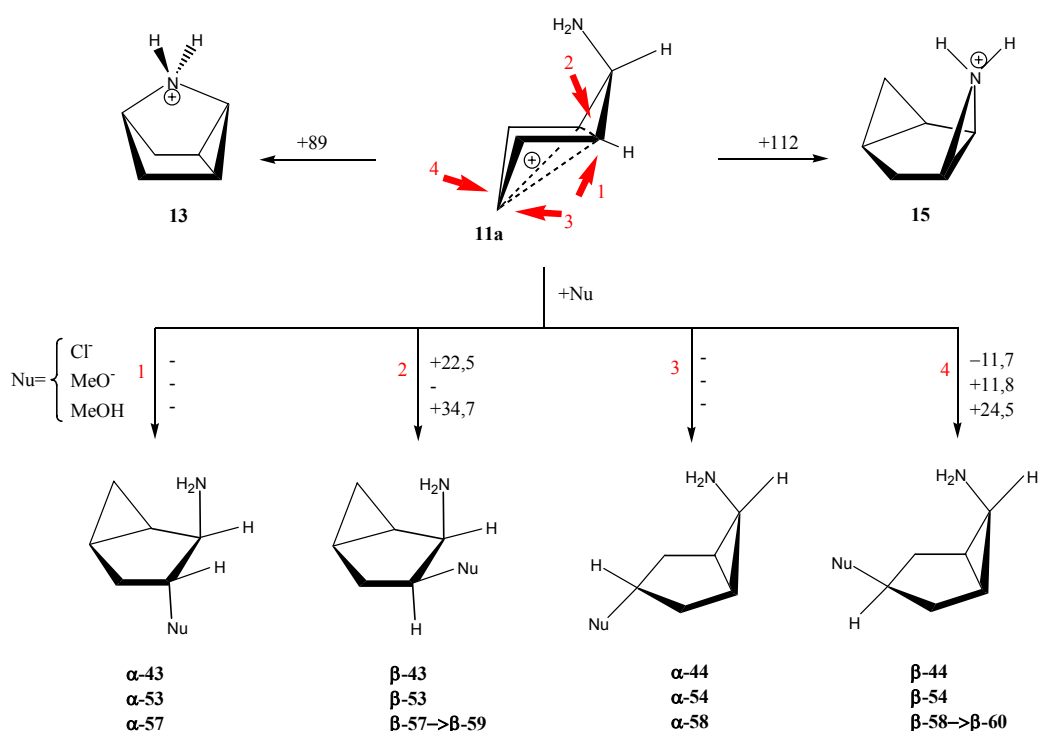


Abbildung 73. Kation **11a** kann sich unter C-N-Bindungsknüpfung in einen Tricyclus umwandeln oder mit einem Nucleophil Nu reagieren. Dessen Angriff kann an mehreren Ringpositionen erfolgen (rote Pfeile) und zu Regioisomeren führen, die wiederum in zwei stereoisomeren Konfigurationen (α und β) vorliegen können. Zahlen an Reaktionspfeilen geben Aktivierungsenergien an. Werte in kJ/mol aus Coupled-Cluster-Rechnungen mit Berücksichtigung der Solvation in Methanol. Die Angabe „-“ bedeutet, dass für diese Reaktion keine Aktivierungsenergie ermittelt werden konnte.

Aus den Energiewerten kann der experimentell arbeitende Chemiker insbesondere ableiten, unter welchen Reaktionsbedingungen er welches Produktbild zu erwarten hat. Findet der nucleophile Angriff auf das intermediäre Amino-THCP-Kation **11a** unter so genannter kinetischer Reaktionskontrolle statt, also typischerweise bei niedrigen bis mittleren Temperaturen, so wird der regio- und stereochemische Verlauf durch die Relativenergien der am niedrigsten liegenden Übergangszustände bestimmt (vgl. Methodenteil). Bei erhöhten Temperaturen

hingegen, also unter thermodynamischer Reaktionskontrolle, besitzen in der Regel mehrere Konkurrenzprozesse hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und die Produktverteilung hängt hauptsächlich von der Stabilität der Endverbindungen ab.

b) Konkurrenz der Nucleophile

Die Reaktionen des Kations mit einem Methanolmolekül weisen mit etwa 30 ± 5 kJ/mol die höchsten Barrieren auf. Der Angriff eines Chlorid-Ions auf β -C(3) besitzt eine berechnete „Aktivierungsenergie“ in Methanol von -11,7 kJ/mol. Die Barriere zur Bildung einer β -C(1)-Cl-Bindung liegt ca. 35 kJ/mol darüber. Mit kinetischer Reaktionskontrolle ließe sich demnach die Bildung von Methanol-Derivaten zugunsten der Chlorverbindungen unterdrücken.

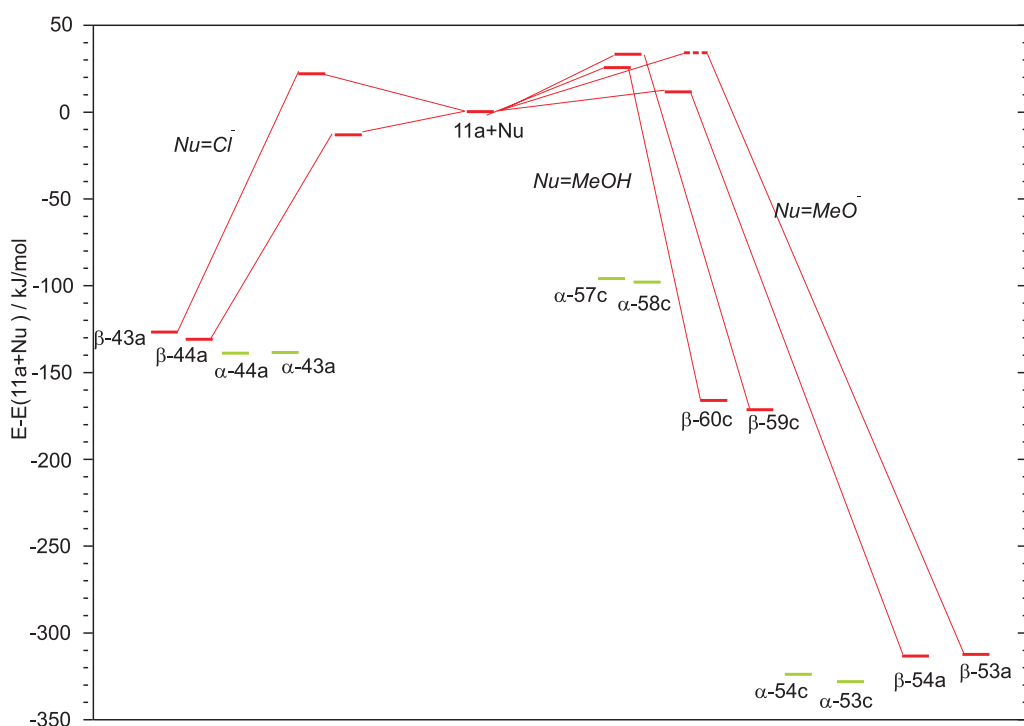


Abbildung 74. Energien von substituierten Amino-bicyclo[3.1.0]hexanen und Übergangszuständen der nucleophilen Angriffe auf das Kation **11a**. Für die Höhe der Barriere der Bildung von **β -53a** ist nur ein geschätzter Wert eingezeichnet. CCSD(T)-Werte in Methanol relativ zum System **11a**/ Cl^- .

Die Aktivierungsenergie eines Methanolat-Angriffs auf Position β -C(3) beträgt ca. 12 kJ/mol und vermutlich ist die des alternativen Angriffs auf β -C(1) um einige kJ/mol größer.

Da in den von uns betrachteten Fällen die Annäherung eines Nucleophils an die α -Seite des Fünfrings von Kation **11a** stets zur C-N-Knüpfung und damit einem Tricyclus führte, konnte kein Reaktionsverlauf ermittelt werden, der zur Bildung eines α -Derivats führt. Da somit auch kein Übergangszustand bekannt ist, kann nur vermutet werden, dass die Aktivierungsenergien für Angriffe auf der α -Seite der Ringkohlenstoffatome über denen der β -seitigen liegen. Argumente dafür werden im folgenden Abschnitt c) erläutert.

Die Reaktionsenergien der nucleophilen Angriffe der betrachteten Spezies liegen in unterschiedlichen Bereichen (Abbildung 74): Während bei der Bildung der Chlor-Verbindungen ca. 130 kJ/mol frei werden, sind dies bei den Methoxy-Derivaten rund 300 kJ/mol. Die protonierten β -Methoxy-Verbindungen entstehen unter Freisetzung von ca. 150 kJ/mol. Da sich in den α -methanol-substituierten Verbindungen keine stabilisierenden Wasserstoffbrücken ausbilden können, besitzen diese etwa 70 kJ/mol geringere Bildungsenthalpien als die β -Isomeren.

Aus diesen Werten ergibt sich, dass bei thermodynamischer Reaktionskontrolle die Bildung eines methoxy-substituierten Produktes deutlich bevorzugt ist. Dieses kann entweder als Folge der Addition eines Methanolat-Anions an das Kation entstehen oder, je nach Basizität des Reaktionsmediums, als Produkt der Deprotonierung eines methanol-substituierten Bicyclus (Abbildung 68). Liegen im Medium keine Methanolat-Anionen vor und findet kein Protonenübertrag auf das Reaktionsmedium statt, so sind die β -Methanol-Derivate deutlich stabiler als die Chlor-Verbindungen.

c) Stereochemie

Unter den in dieser Arbeit untersuchten chlor- und methoxy-substituierten Bicyclen sind die α -substituierten Verbindungen stets energieärmer als das jeweilige β -Stereoisomer. Anders in den methanol-substituierten Verbindungen: hier kann in den β -Isomeren eine Wasserstoffbrücke ausgebildet werden und damit verbunden ein Protonenübertrag vom O- zum N-Atom erfolgen. In der Gasphase sind die β -Derivate daher um etwa 130 ± 10 und in Methanol um rund 70 kJ/mol stabiler als die α -Derivate.

Tabelle 15. Relativenergien^a $\Delta E_{\text{CCSD(T),solv}}$ ($\Delta E_{\text{B3LYP,solv}}$) X-substituierter 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexane mit Berücksichtigung der Solvation in Methanol.

Substituent X	1 β	3 α	1 α
Cl (NR ₂ =NH ₂)	+3,0 (+7,5)	-2,8 (-4,7)	-11,5 (-8,4)
Cl (NR ₂ =Mo)	(+10,1)	(-7,9)	(+2,9)
MeO (NR ₂ =NH ₂)	+2,1 (+6,2)	-5,2 (-4,4)	-10,8 (+8,3)
MeO (NR ₂ =Mo)	(+9,3)	-	-
MeOH (NR ₂ =NH ₂)	-5,0 (-0,5) ^b	(+68,1)	(+69,8)

a) Energiedifferenz zwischen dem aufgeführten Isomer in seiner günstigsten Konformation und dem entsprechenden 3 β -Derivat; b) Relativenergie zwischen den N-protonierten Verbindungen, da nur diese stabil sind.

Liegt je nur eine nucleophile Spezies im Reaktionsgemisch vor und herrschen Bedingungen, bei denen die Höhe der Aktivierungsbarrieren keine Rolle spielen, so sind vorwiegend α -chlor und α -methoxy, aber β -methanol-substituierte Produkte zu erwarten.

Da die Aktivierungsenergien für die α -seitigen nucleophilen Angriffe nicht bekannt sind, können keine quantitativen Aussagen darüber gemacht werden, welches Produktbild bei kinetisch kontrollierter Reaktionsführung zu erwarten wäre. Es sollen aber im folgenden Argumente für und wider einen Angriff in α - und β -Position durch Betrachtung der geome-

trischen Verhältnisse und der Grenzorbitale der Trishomocyclopropenylum-Kationen dargelegt werden.

Angriff auf die Sessel-Konformation

In der extremen Sessel-Konformation des Kations **11a** ist ein Angriff auf der α -Seite sterisch relativ stark abgeschirmt (Abbildung 75, links), während sich einem β -seitig nähernden Teilchen deutlich mehr Angriffsfläche bietet. Je größer der Raumbedarf des Aminosubstituenten in 6 β -Position, desto stärker wird auch die β -Seite abgeschirmt, doch kann angenommen werden, dass diese selbst im Morpholinderivat noch leichter zugänglich ist als die α -Seite.

Ein weiteres Argument für die ungleichen Wahrscheinlichkeiten der Bildung der Stereoisomere liefert die Betrachtung der für die Bindungsbildung relevanten Molekülorbitale. In den beiden energetisch tiefstliegenden unbesetzten Molekülorbitalen (LUMO) des kationischen Akzeptors weist die Wellenfunktion eine deutlich kleinere Amplitude zur α -Seite hin auf (Abbildung 75). Daraus kann eine geringere Überlappung mit dem nichtbindenden Elektronenpaar des nucleophilen Donors und eine energetisch ungünstiger verlaufende Bindungsbildung abgeleitet werden.

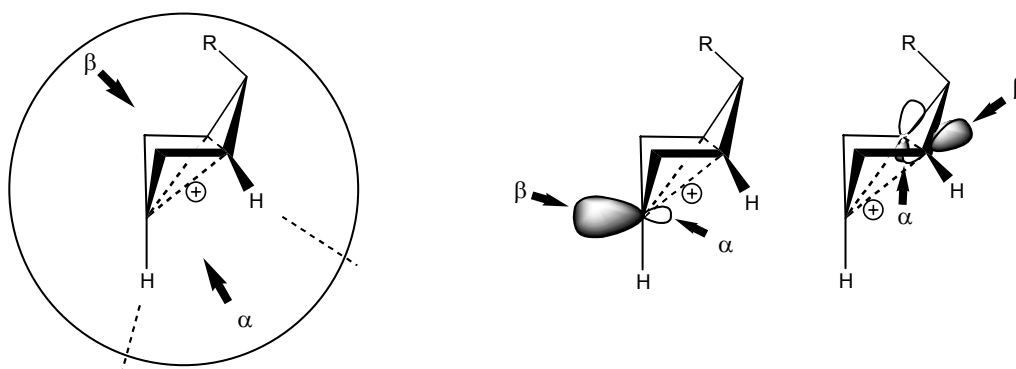


Abbildung 75. Links: Geometrische Ursachen für eine geringere Wahrscheinlichkeit eines α -seitigen im Vergleich zu einem β -seitigen Angriff. Rechts: Schematische Darstellung der beiden energetisch tiefsten unbesetzten Molekülorbitale in Trishomocyclopropenylum-Kationen (**1a**: R=H, **11a**: R=NH₂, **26a**: R= Morpholin).

Konformationswechsel

Vergrößert sich der Faltungswinkel des Fünfrings hingegen, so ändern sich zunächst die geometrischen und elektronischen Gegebenheiten zugunsten eines α -Angriffs. Im unsubstituierten Trishomocyclopropenylum-Kation **1a** steigt der p-Charakter des LUMO und der α -Angriff wird sterisch immer weniger benachteiligt. Um eine Halbsesselstruktur zu erreichen, ist jedoch die in Abschnitt III.2.1b) dargelegte Energiebarriere in Höhe von rund 100 kJ/mol zu überwinden. In aminosubstituierten Bicyclen liegt die Barriere für die Bildung des Halbsessels in der gleichen Größenordnung. Außerdem nimmt in diesen Kationen die attraktive

Wechselwirkung zwischen dem positiven Ladungszentrum und der Aminogruppe zu und leitet einen Konkurrenzprozess, die Entstehung eines Tricyclus ein.

Die dargelegten Gründe lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass unter den Bedingungen der kinetischen Reaktionskontrolle ein α -substituierter Bicyclus entsteht. Vielmehr ist zu erwarten, dass für Bildung eines β -Stereoisomeren eine deutlich geringere Aktivierungsenergie vorliegt und somit der Angriff eines nucleophilen Teilchens auf ein aminosubstituiertes Trishomocyclopropenylium-Kation stereospezifisch zu β -substituierten Bicyclen führt.

Dies steht im Einklang mit experimentellen Befunden von Napast [60], wonach aus 3 β -Chlor- und 3 β -Tosyl-substituierten 6 β -Morpholino-bicyclo[3.1.0]hexanen in Methanolysen und nucleophilen Substitutionen mit schwach basischen Aminen stets β -substituierte Produkte entstehen.

d) Regiochemie

Ein Aminosubstituent in 6 β -Position hebt die Äquivalenz der drei CH-Einheiten im Trishomocyclopropenylium-Kation auf, so dass sich Reaktionen an C(3) von denen an C(1) und C(5) unterscheiden.

Coupled Cluster-Rechnungen zufolge sind die symmetrischen 3 β -chlor- und 3 β -methoxy-substituierten Verbindungen in Methanol um etwa 2-3 kJ/mol stabiler als die 1 β -Derivate. In β -methanol-substituierten Bicyclen hingegen ist das 1 β -Isomer um rund 5 kJ/mol günstiger als das 3 β -Derivat. Derart geringe Energieunterschiede entsprechen der Maxwell-Boltzmann-Statistik zufolge (vgl. Methodenteil) unter Standardbedingungen einer Relation der Regioisomeren von rund 85:15, also einem schwach regioselektiven Reaktionsverlauf.

Ein Vergleich der β -seitigen nucleophilen Angriffe eines Chlorid-Ions und eines Methanol-Moleküls auf Kation **11a** zeigt, dass in beiden Fällen die Barriere zur Bildung eines symmetrisch substituierten Bicyclus geringer ist als die zu einem unsymmetrischen (Abbildung 73). Während die Differenz der Aktivierungsenergien beim Angriff des Chlorid-Ions mit 34,2 kJ/mol recht groß ist, unterscheiden sich die Barrieren des Methanol-Angriffs lediglich um ca. 10,2 kJ/mol. Diese entspräche jedoch einem Verhältnis der Regioisomeren von etwa 98:2 zugunsten des 3 β -Derivats und würde bei entsprechenden Reaktionsbedingungen eine hoch regioselektiv verlaufende Substitution bedeuten.

Elektrostatistische Ursachen

Geringe Unterschiede des langreichweitigen elektrostatischen Potentials in den Bereichen um die Ringatome C(1) und C(3), wie sie die NH₂- und morpholin-substituierten Trishomocyclopropenylium-Kationen **11a** und **26a** aufweisen (Abschnitt III.2.2a) und Abbildung 76), stellen eine mögliche Ursache für die Unterschiede in der Regiochemie des nucleophilen Angriffs dar. Höhere Potentialwerte an der C(3)-Seite des konjugierten Systems begünstigen die dortige Annäherung von Nucleophilen und dies umso mehr, je stärker diese (negativ) geladen sind. Chlorid-Anionen reagieren daher höher regioselektiv als neutrale Nucleophile

wie Methanol. Außerdem ist die Selektivität umso höher, je stärker der Aminosubstituent das elektrostatische Moment des Kations polarisiert.

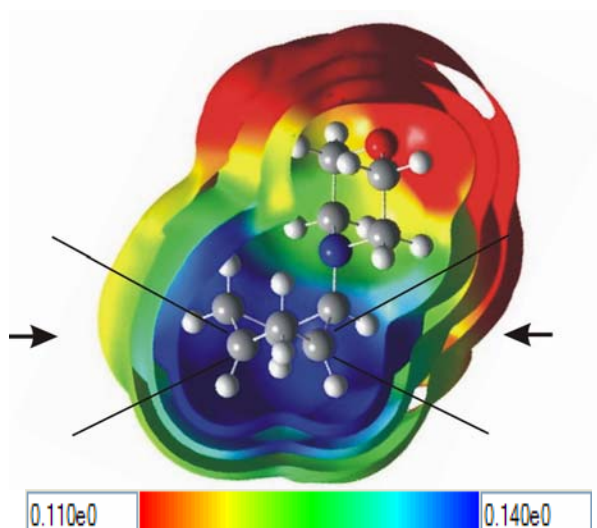


Abbildung 76. Der Verlauf des elektrostatischen Potentials im Kation **26a** ist im Kanal der Annäherung an C(1) (Pfeil von rechts) steiler als im alternativen Kanal, der zu C(3) führt (Pfeil von links).

Räumliche Einflüsse

Verringert sich der Abstand zwischen Nucleophil und Kation, so macht sich zunehmend der Raumbedarf der Substituenten an C(6) bemerkbar. Diese bewirken eine stärkere Abschirmung an C(1) und C(5), haben jedoch kaum Einfluss auf die Annäherung an C(3). Diese Begünstigung der 3 β -Annäherung verstärkt sich noch beim Übergang vom NH₂- zum Morpholin-substituenten.

So wurde denn auch in Methanolyse-Experimenten von Napast [60], in denen er ein 6 β -Morpholin-Derivat einsetzte, stets ein regiospezifischer Verlauf, also die ausschließliche Bildung des 3 β -Produkts beobachtet.

III.5 Zusammenfassung

Motivation und Aufgabenstellung

Die Untersuchung des Produktbildes und der Kinetik der Solvolysen der 3-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexane α -**52** und β -**52** führte Winstein vor mehr als 40 Jahren zu der Annahme, dass dieser Prozess über die kationische, cyclisch konjugierte Zwischenstufe **1a** verläuft (Abbildung 77). Damit war er in der Lage, einerseits die sehr unterschiedlichen Bildungsraten der beiden möglichen Stereoisomere α -**50** und β -**50** und andererseits die gleichen Bildungswahrscheinlichkeiten von entarteten Regioisomeren zu erklären.

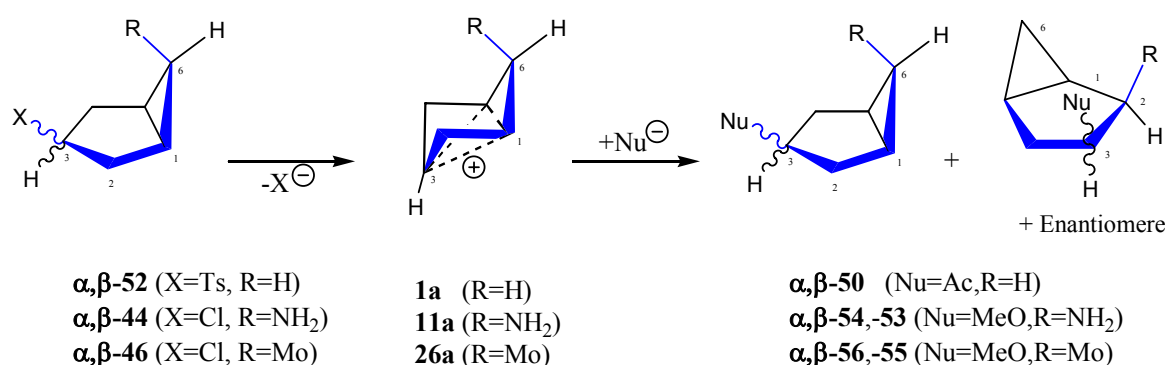


Abbildung 77. Die Acetolyse des monosubstituierten Bicyclus **52** führt über die kationische Zwischenstufe **1a** spezifisch zum Stereoisomeren β -**50**, die Methanolyse des Derivats β -**46** zu β -**56**.

In neueren Untersuchungen der Arbeitsgruppe Vilsmaier wurde gezeigt, dass die Methanolyse von 3 β -substituierten 6 β -Morpholino-bicyclo[3.1.0]hexanen (β -**46**) stereo- und regio-spezifisch unter Erhalt der Konfiguration an C(3) verläuft. Andere Stereo- und Regioisomere wurden nicht beobachtet. Dieses Produktbild führte zu der Annahme, dass der Substitutionsprozess über ein intermediäres Amino-Bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Kation verläuft, ohne andere Reaktionswege aber ausschließen zu können.

In der vorliegenden Arbeit sollte mittels quantenchemischer Rechnungen der Verlauf der Methanolyse eines β -amino-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexans untersucht werden. Im Mittelpunkt stand die Frage, welchen Einfluss die Aminosubstitution am Bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Kation auf dessen Reaktionsverhalten im Vergleich zum Grundkörper hat und ob sich die experimentell beobachteten Produktbilder mit der Annahme dieser Zwischenstufe vereinbaren lassen.

Als Modellreaktion diente eine nach einem S_N1-Mechanismus verlaufende nucleophile Substitution am 6 β -Amino-3-chlor-bicyclo[3.1.0]hexan (**44**, Abbildung 77). Die Einzelschritte, also die Dissoziation eines 3 α - bzw. eines 3 β -Chlor-Eduktes unter Bildung einer kationischen Zwischenstufe, deren mögliche Isomerisierungs-Reaktionen und der Angriff eines Nucleophils auf das intermediäre Kation wurden zunächst getrennt voneinander betrachtet. Schließlich wurden die gewonnenen Daten verwendet, um den regio- und stereochemischen Verlauf des gesamten Substitutionsprozesses zu erklären.

Eigenschaften und Reaktionsverhalten der kationischen Zwischenstufe

Unseren Berechnungen zufolge ändert der Aminosubstituent in **11a** und **26a** nur wenig an der Geometrie des C₆-Rings im Vergleich zum Grundkörper **1a**. Auch die Partialladungen auf den Ring-Kohlenstoffatomen und die Orbitale des konjugierten Systems in den beiden aminosubstituierten Verbindungen unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in **1a**. Der Aminorest in 6 β -Position bewirkt jedoch ein erhöhtes Dipolmoment und eine stärkere sterische Abschirmung der ihm benachbarten Ringpositionen.

Aufgrund organisch-chemischer Erfahrung liegt es zwar nahe, aus der Anwesenheit der Amin-Einheit zu schließen, dass dem substituierten Kation prinzipiell vielfältigere Reaktionswege zur Verfügung stehen als dem Grundkörper, jedoch lässt sich ohne theoretische Betrachtung wenig über die Energetik dieser Prozesse sagen.

In der vorliegenden Untersuchung wurden deshalb die Energieprofile der in Frage kommenden Prozesse ermittelt und folgendes Bild erarbeitet:

Vom extrem gefalteten Sessel **11a** ausgehend können durch zwei unterschiedliche Konformationswechsel die beiden halbsesselförmigen, rund 90-100 kJ/mol hoch liegenden Übergangszustände **11b** und **11d** erreicht werden. Weiteres Aufklappen zur Wannenkongformation hin führt unter C-N-Bindungsknüpfung zu den tricyclischen Verbindungen **13** bzw. **15**. In den bei diesem Prozess durchlaufenen Strukturen mit ebenen Fünfringen können Hydrid- und Protonentransfers mit relativ geringen Aktivierungsenergien stattfinden.

Stehen dem Amino-Trishomocyclopropenylum-Kation **12a** keine Nucleophile zur bimolekularen Reaktion zur Verfügung, so führt der Weg mit der geringsten aber immer noch 90 kJ/mol hohen Aktivierungsbarriere zu einem Sattelpunkt, von dem aus Wasserstoffverschiebungen oder die Bildung der Käfigverbindung **13** stattfinden können. Eine detaillierte Aussage über die relativen Populationen der Reaktionskanäle jenseits der Barriere könnten erst molekulardynamische Betrachtungen liefern. Diese wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen, weil für die kondensierte Phase angenommen werden muss, dass stets Nucleophile präsent sind, die über relativ geringe Aktivierungsberge mit dem intermediären Kation reagieren können.

Strukturen der Ausgangs- und Endverbindungen

Der Analyse der Einzelschritte des Reaktionsverlaufs wurde eine Untersuchung zur relativen Stabilität der Regio- und Stereoisomere der Ausgangs- und Endverbindungen der Substitutionsreaktion vorgeschaltet.

Die Rechnungen bestätigten dabei durchweg die erwarteten Relationen. In 3 β -chlor- und 3 β -methoxy-substituierten 2 β - und 6 β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexan-Verbindungen hat die abstoßende Wechselwirkung der beiden Substituenten einen starken Einfluss auf die Relativenergien von Wannen- und Sessel-Kongformation: In 3 β ,6 β -Isomeren stellt der Sessel die einzig stabile Anordnung dar, während in 2 β ,3 β -Derivaten sowohl Sessel- als auch Wannenkongformation als Minimum auftreten können. Liegt 3 α -,2 β - oder 3 α ,6 β -

Disubstitution vor, so ändert die Wechselwirkung der Heteroatome nichts an der bekanntermaßen von Bicyclo[3.1.0]hexan-Verbindungen bevorzugten Wannenkonformation.

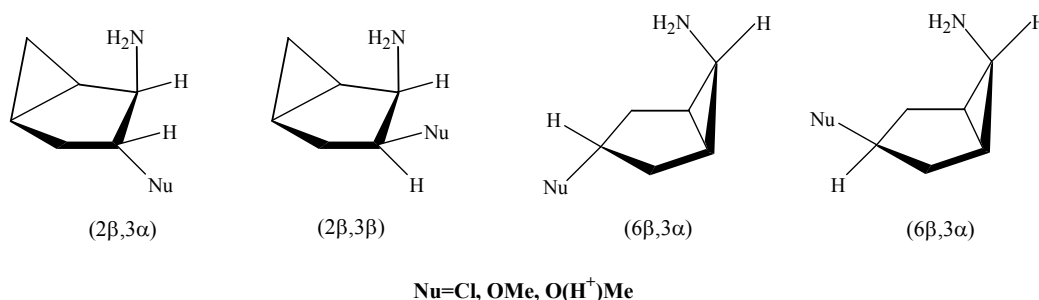


Abbildung 78. Regio- und Stereoisomere von substituiertem 2β- und 6β-Amino-bicyclo[3.1.0]hexan. Angabe der Position der beiden Substituenten: (NH₂, Nu).

Durch Protonierung eines 3β-methoxy-substituierten Bicyclus gelangt man zu denselben Strukturen wie durch die Addition eines Methanolkörpers an ein aminosubstituiertes Trishomocyclopropenyl-Kation. Unseren Berechnungen zufolge bewirkt die zusätzliche positive Ladung zwischen den beiden Heteroatomen eine Wasserstoffbrückenbindung, in der besonders die Wannenkonformation des C₆-Rings stabilisiert ist. In der Gasphase ist das Proton bevorzugt an das Stickstoffatom gebunden. Nimmt der Methanolsubstituent eine α-Position ein, fehlt die Möglichkeit, eine intramolekulare Wasserstoffbrücke auszubilden. Dies hat einen großen Energieunterschied zwischen den α- und den β-Stereoisomeren zur Folge.

Dissoziation der Edukte und Bildung des Kation-Intermediats

Die heterolytische Spaltung der Kohlenstoff-Chlor-Bindung eines chloresubstituierten 6β-Amino-bicyclo[3.1.0]hexans (**43**, **44**) führt zwar bevorzugt zu einem Amino-Trishomocyclopropenyl-Kation (**11a**), jedoch nicht in jedem Fall (Abbildung 73). Sowohl aus symmetrisch als auch aus unsymmetrisch substituierten Bicyclen kann sich neben der trishomokonjugierten Sessel-Konformation des Kations auch ein Tricyclus bilden. War zu Beginn unserer Untersuchungen noch Raum gewesen für Spekulationen über die mögliche Bildung einer Käfigverbindung im Verlauf der Solvolyse, so konnten die Rechnungen jedoch zeigen, dass der Weg zu diesem stets mit einer signifikant höheren Aktivierungsenergie verbunden ist als der Weg zur Sessel-Konformation.

Eine konkrete Prognose über den Verlauf der heterolytischen Trennung der Chlor-Kohlenstoff-Bindung in den entsprechenden 3α-chlor-substituierten Verbindungen war allein aufgrund „chemischer Intuition“ nicht möglich gewesen. Erst die vorliegende theoretische Betrachtung konnte zeigen, dass die Dissoziation in diesem Fall stets in einer intramolekularen nucleophilen Substitutionsreaktion (S_Ni) über ein halbsesselförmiges Bicyclohexylium-Kation zu einem Tricyclus verläuft.

Das konjugierte Kation **11a** kann demzufolge nur aus einem β-chlor-substituierten Bicyclus entstehen, wobei unseren Rechnungen zufolge die Dissoziation der symmetrisch substituierten Verbindungen im Solvens stets die geringere Aktivierungsenergie aufweist.

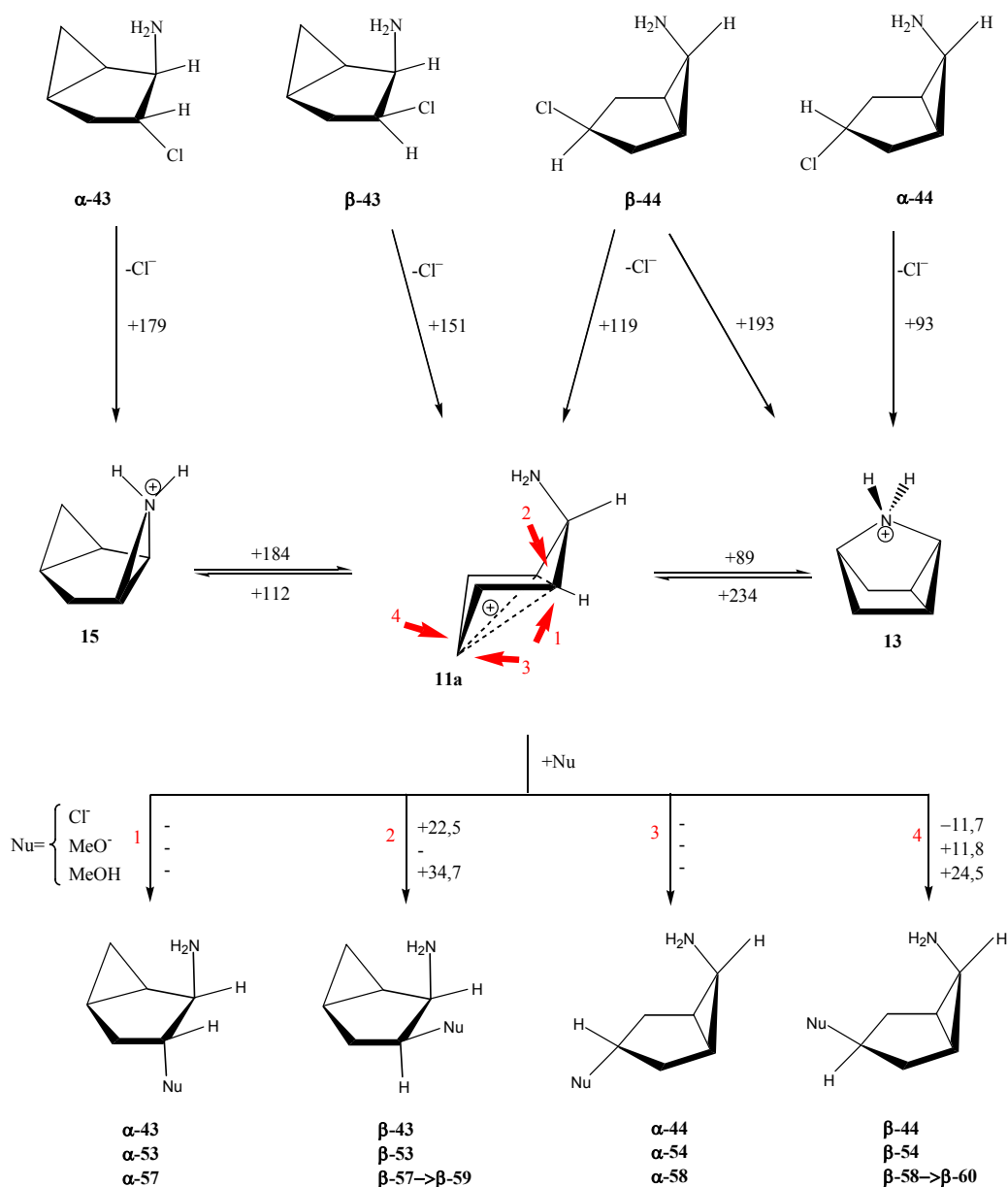


Abbildung 79. Zahlen an Reaktionspfeilen geben Aktivierungsenergien an. Werte in kJ/mol aus Coupled-Cluster-Rechnungen mit Berücksichtigung der Solvation in Methanol. Die Angabe „-“ bedeutet, dass für diese Reaktion keine Aktivierungsenergie ermittelt werden konnte.

Stereo- und Regiochemie des nucleophilen Angriffs

Zur Untersuchung des zweiten Schritts der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion wurden die Energieprofile des nucleophilen Angriffs von Chlorid- und Methanolat-Anionen sowie neutraler Methanol-Moleküle auf das intermediäre Kation **11a** berechnet. Dabei zeigte sich, dass die Rückreaktion zum 3 β -Chlor-Edukt in Methanol keine Barriere aufweist, während die Aktivierungsenergien für einen β -seitigen Methanol-Angriff bei etwa 30 ± 5 kJ/mol liegen. Demnach sind zur Bildung einer Kohlenstoff-Sauerstoffbindung leicht erhöhte Reaktionstemperaturen nötig, was von Experimentatoren bestätigt wird.

Aus den von uns berechneten, auf den Aminrest zurückzuführenden Unterschiede in den Barrieren des Methanol-Angriffs auf die β -C(1)- und die β -C(3)-Position von ca. 10 kJ/mol erklärt sich auch die experimentell beobachtete Regiospezifität der Methanolyse: Zwar entspricht die berechnete Energiedifferenz in den Aktivierungsenergien nur einer Regioselektivität von etwa 98:2, doch ist zu erwarten, dass der in den Solvolysen-Experimenten verwendete Morpholinsubstituent den nucleophilen Angriff an Ringatom C(1) aus sterischen und elektrostatischen Gründen noch stärker benachteiligt als der in unseren Rechnungen eingesetzte NH_2 -Rest.

Eine Betrachtung der elektronischen und sterischen Verhältnisse sowie der Grenzorbitale führt zu der Vermutung, dass die Aktivierungsenergien für den Angriff eines Nucleophils auf der α -Seite der Ringkohlenstoffatome signifikant über denen der β -seitigen liegen und daher in Solvolysereaktionen keine α -substituierten β -Amino-bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate gebildet werden. Dies steht mit den Resultaten der Arbeiten der Gruppe Vilsmaier in Einklang, wonach aus Methanolysen und nucleophilen Substitutionen unter Zugabe schwach basischer Amine ausschließlich β -substituierte Produkte entstehen. Zur Synthese α -substituierter Verbindungen werden daher andere Synthesewege beschritten.

Fazit

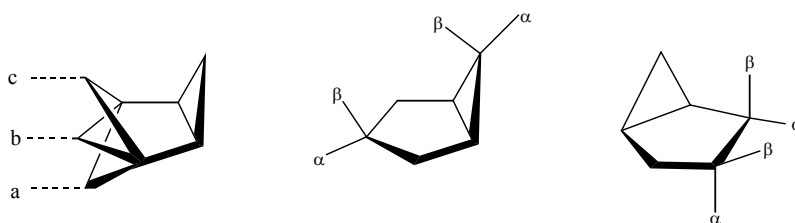
Die Anwesenheit eines Aminosubstituenten eröffnet dem intermediären Bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum-Kation zwar neue Reaktionswege, doch liegen die zugehörigen Energiebarrieren über denen eines nucleophilen Angriffs. Die Bildung eines thermodynamisch stabilen, methoxy-substituierten Produktes bleibt demnach die vorherrschende Reaktion bei der Methanolyse von 3 β -Chlor-2 β - und -6 β -amino-bicyclo[3.1.0]hexan-Verbindungen. Die NR_2 -Gruppe erzeugt eine hohe Regioselektivität zugunsten eines nucleophilen Angriffs an Ringposition β -C(3). Dies beantwortet die aus Sicht der Experimentatoren dringendste Frage nach dem regio- und stereochemischen Verlauf der Substitution.

Die vorliegenden quantenchemischen Daten bestätigen in den untersuchten Fällen die Beobachtungen der organischen Chemiker und liefern darüber hinaus eine fundierte Basis für detaillierte Modellvorstellungen über den Mechanismus von Solvolysen und Substitutionsreaktionen, die über substituierte Trishomocyclopropenylum-Kationen verlaufen.

III.6 Anhang

Verwendete Bezeichnungen

Liegen zwei stabile Konformere einer Bicyclo[3.1.0]Hexan-Verbindung vor, so wird die mit kleinerem Faltungswinkel α (siehe weiter unten in diesem Abschnitt) als Sessel bezeichnet und der Nummerierung wird ein „a“ angehängt. Die Konformation mit größerem α erhält ein „c“ und wird Halbsessel oder Wanne genannt, je nachdem ob der Faltungswinkel bei etwa 180° oder deutlich darüber liegt. Ein „b“ kennzeichnet eine zwischen diesen beiden Strukturen liegende Konformationen, meist einen Übergangszustand (Abbildung 80, links).



Bezeichnungen: α -Xa, β -Xa, α -Xb, ..., β -Xc (X=1,2,...)

Abbildung 80. Angabe der Konformation (links) durch nachgestelltes „a“, „b“ oder „c“. Angabe der Konfiguration der Substituenten vorgestelltes „ α -“ oder „ β -“ (Mitte und rechts).

Um die Stereoisomere einer Ringverbindung unterscheiden zu können, ist die Angabe der Konfiguration der Substituenten an den Ringatomen nötig. Dies geschieht durch die Angabe von „ α -“ oder „ β -“ vor dem Substituenten-Namen (Abbildung 80). Ebenfalls gebräuchlich sind die Bezeichnungen „endo-“ und „out-side“ für α , „exo-“ und „in-side“ für β .

Die Nummerierung der sechs Kohlenstoffringatome entspricht in den nachfolgenden Tabellen der Übersichtlichkeit halber stets der im unsubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexan. Der Substituent R in 6 β -Position trägt Nummer 7 (Abbildung 81).

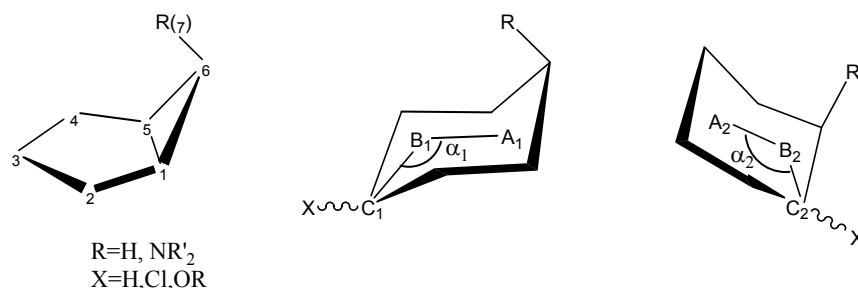


Abbildung 81. Links: Nummerierung der Ringatome in den folgenden Tabellen. Mitte und rechts: Definition der Faltungswinkel α_1 und α_2 . α_1 = Winkel zwischen A_1 , B_1 und C_1 . A_1 ist der Mittelpunkt zwischen den Ringatomen 1 und 5. B_1 ist der Mittelpunkt zwischen den Ringatomen 2 und 4. C_1 entspricht Ringatom 3. α_2 = Winkel zwischen A_2 , B_2 und C_2 . A_2 ist der Mittelpunkt zwischen den Ringatomen 3 und 5. B_2 ist der Mittelpunkt zwischen den Punkten 2 und 6. C_2 entspricht Ringatom 1.

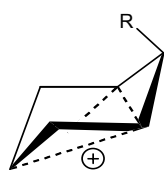
Die Faltung des Sechsrings wird durch die Winkel α_1 und α_2 angegeben, wobei ersterer bei 3 β ,6 β -, d.h. symmetrisch substituierten und letzter bei 2 β ,3 β -, also unsymmetrisch substituierten Ringen angegeben ist (Abbildung 81).

Werte fixierter Geometrieparameter

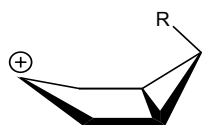
Tabelle 16. Werte der fixierten Abstände $R(C(3)-Cl)/\text{\AA}$ und Faltungswinkel $\alpha/^\circ$ entlang der Reaktionspfade „A“ und „B“.

Punkt	Pfad A		Pfad B	
	R / \AA	$\alpha / ^\circ$	R / \AA	$\alpha / ^\circ$
1	1.80	150.0	1.80	150.0
2	1.94	137.0	1.94	160.0
3	2.10	125.0	2.50	170.0
4	2.40	115.0	3.00	180.0
5	2.60	107.0	3.50	185.0
6	3.00	98.0	4.25	190.0
7	3.60	93.0	4.70	197.0
8	4.20	90.0	5.20	205.0
9	4.80	90.0	5.70	213.0
10	5.40	90.0	6.20	220.0

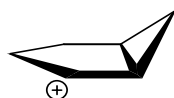
Verbindungen



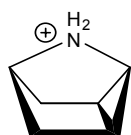
1a R=H
11a R=NH₂
26a R=Mo



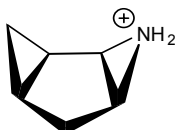
1c [1b] R=H
{11c} [11b] R=NH₂



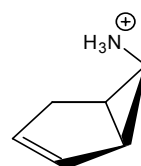
3 [2]



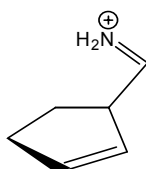
13 [11b]



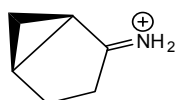
15 [11d]



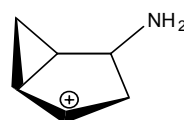
17 [16]



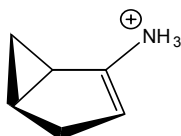
19 [18]



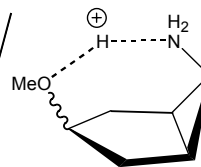
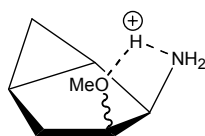
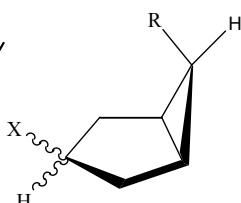
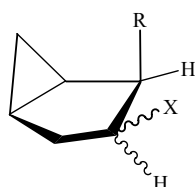
21 [20]



23 [22]



25 [24]



OH..N : α -57, { β -57} / α -58, { β -58}

O..HN : β -59 / β -60

R=H, X=H: **31**
 R=NH₂, X=H: **32**
 R=Mo, X=H: **33**
 R=H, X=Cl: **41**
 R=NH₂, X=Cl: **43 / 44**
 R=Mo, X=Cl: **45 / 46**
 R=H, X=OAc: **50**
 R=H, X=OMe: **51**
 R=H, X=OTs: **52**
 R=NH₂, X=OMe: **53 / 54**
 R=Mo, X=OMe: **55 / 56**

Putrescin **71a**
 Spermidin **71b**
 Spermin **71c**
 Ornithin **71d**
 Citrullin **71e**
 Arginin **71f**

Geometrie-Daten

Tabelle 17. Ausgewählte Strukturdaten kationischer Verbindungen. Bindungslängen R (in pm) und Faltungswinkel α (in °). Nummerierung gemäß Abbildung 81.

Verbindung	R_{12}	R_{23}	R_{13}	R_{15}	R_{16}	R_{67}	α_1	α_2
1a	149	149	186	186	149	-	89	-
1b	154	147	229	156	150	-	144	-
1c	152	145	238	153	151	-	187	-
2	150	141	239	154	150	-	185	-
3	137	149	244	173	160	-	201	-
11a	150	149	187	182	150	143	91	-
11b	155	146	229	155	151	142	139	-
13	153	154	230	152	151	151	233	-
15	153	154	245	244	149	152	-	183
16	152	143	239	153	152	144	182	-
17	150	135	235	153	152	150	190	-
18	147	140	236	155	155	143	193	-
19	134	131	238	154	236	130	196	-
21	155	153	245	244	151	131	-	203
22	141	149	238	240	153	146	-	173
23	149	138	244	245	158	142	-	216
25	151	154	241	239	136	149	-	192
26a	150	149	187	183	150	143	90	-

Energien

Tabelle 18. Energien E aus B3LYP-, CCSD(T)- und B3LYP/SCRF(C-PCM, Methanol)-Rechnungen (Basissatz stets 6-31++G(d,p), Nullpunktschwingungsenergien ZPVE. E in Hartree, ZPVE in kJ/mol. Bei mit „-“ markierten Einträgen wurde keine Rechnung durchgeführt.

Verbindung	E_{B3LYP}	ZPVE	$E_{\text{CCSD(T)}}$	$E(\text{CPCM})$
1a	-233,743323	354,4	-233,060013	-233,833623
1b	-233,707573	344,4	-233,017167	-233,798801
1c	-233,721758	341,6	-233,029816	-233,815137
2	-233,715428	340,9	-233,026253	-233,796499
3	-233,753519	350,0	-233,064792	-233,838429
11a	-289,104130	399,8	-288,279397	-289,200189
11b	-289,079327	390,4	-288,245758	-289,171495
11c	-289,098210	-	-288,266825	-289,190805
11d	-289,066873	392,1	-288,234798	-289,161911
13	-289,158955	411,1	-288,339953	-289,253852
15	-289,121538	404,2	-288,297940	-289,228025
16	-289,085356	387,2	-288,253390	-289,178409
17	-289,139891	404,8	-288,316580	-289,240967
18	-289,086015	388,8	-288,257286	-289,169239
19	-289,160521	399,9	-288,333482	-289,259110
20	-288,963708	379,4	-288,129385	-289,052026
21	-289,175893	402,5	-288,346331	-289,266647
22	-289,073896	388,3	-288,245124	-289,160897
23	-289,109621	395,8	-288,278559	-289,203234
24	-289,049451	383,2	-288,215674	-289,139784
25	-289,134641	403,7	-288,310151	-289,235958
26a	-520,360713	656,2	-518,905566	-520,459131
26b	-520,336748	647,5	-518,871838	-520,432046
26c	-520,411703	666,5	-518,966840	-520,497046
28	-289,116459	398,5	-288,288315	-289,210969
31a	-234,647322	383,2	-234,950918	-234,648313
31c	-234,651985	383,8	-234,955986	-234,652984
32a	-290,001555	428,9	-289,164159	-290,008374
32c	-290,003780	429,1	-289,166576	-290,010114
β-41a	-694,246342	360,1	-692,988448	-694,250940
β-41c	-694,247511	360,2	-692,989532	-694,251992
α-41a	-694,245457	359,7	-692,987663	-694,250333
α-41c	-694,248863	360,4	-692,991190	-694,253330
α-43a	-749,598648	405,2	-748,201641	-749,610205
β-43a	-749,599161	405,8	-748,272296	-749,609332

α-43c	-749,603331	405,5	-748,205975	-749,615243
α-44a	-749,601070	405,7	-748,202265	-749,611587
β-44a	-749,600859	405,5	-748,202276	-749,612090
α-44c	-749,603588	405,8	-748,204570	-749,613715
α-45c	-980,856415	662,6	-	-980,871265
β-45c	-980,852519	662,4	-	-980,868557
α-46a	-980,859104	662,4	-	-980,873514
α-46c	-980,861493	662,6	-	-980,875342
β-46a	-980,859372	662,7	-	-980,872395
β-51a	-349,172986	468,5	-	-349,178668
β-51c	-349,176138	469,0	-	-349,181169
α-53a	-404,525530	513,8	-403,393160	-404,538302
α-53c	-404,530640	514,3	-403,398333	-404,543507
β-53a	-404,525436	514,3	-403,393612	-404,536717
α-54a	-404,527564	513,8	-403,393942	-404,539164
α-54c	-404,530061	514,5	-403,396705	-404,541111
β-54a	-404,526839	513,9	-403,393141	-404,539241
β-55c	-635,780871	771,0	-	-635,798459
β-56a	-635,785894	771,4	-	-635,802147
α-57c	-404,858800	547,7	-	-404,973621
α-58a	-404,862988	547,1	-	-404,971220
α-58c	-404,866971	549,2	-	-404,974279
β-59c	-404,910708	553,5	-403,781328	-405,000337
β-60c	-404,915203	553,7	-403,784136	-405,000208
Cl^-	-460,274726	0,0	-459,683487	-460,379376
MeOH	-115,734971	134,45	-115,420522	-115,744679
MeO^-	-115,116635	91,09	114,792577	-115,233315
Übergangszustände folgender Reaktionen:				
$11a + \text{MeOH} \rightarrow \beta\text{-60c}$	-404,846215	-	-403,707627	-404,934928
$11a + \text{MeOH} \rightarrow \beta\text{-59c}$	-404,838180	-	-403,702603	-404,928060
$11a + \text{OMe}^- \rightarrow \beta\text{-54a}$	-404,341378	-	-403,189175	-404,432436
$\beta\text{-44a} \rightarrow 11a + \text{Cl}^-$	-749,539146		-748,127189	-749,579995
$\beta\text{-44a} \rightarrow 13 + \text{Cl}^-$	-749,511014	-	-748,086512	-749,564343
$\alpha\text{-44c} \rightarrow 13 + \text{Cl}^-$	-749,564170	-	-748,154304	-749,589118
$\beta\text{-43a} \rightarrow 11a + \text{Cl}^-$	-749,537892	-	-748,125147	-749,567778
$\alpha\text{-43a} \rightarrow 15 + \text{Cl}^-$	-749,518650	-	-748,099170	-749,564694

IV Zwischenstufen der elektrophilen Aromatensubstitution

IV.1 Einleitung und Fragestellung

IV.1.1 Kation- π -Komplexe

In vielen chemischen und biologischen Prozessen nehmen Kation- π -Komplexe eine wichtige, wenn nicht sogar die zentrale Rolle ein [67]. Die Wechselwirkung zwischen einem meist aromatischen π -System und einer kationischen Spezies hat entscheidenden Einfluss auf den Ablauf von Ionen-Transport-Vorgängen, Enzymkatalysen und Rezeptor-Bindungen [68], indem sie die Struktur der an diesen Prozessen beteiligten Verbindungen mitbestimmt. Selbst in reinen Kohlenwasserstoff-Systemen ist sie anzutreffen, wo allein die Anziehungskräfte zwischen C-H-Bindungen und einem π -System den Zusammenhalt der Komplexe bewirken.

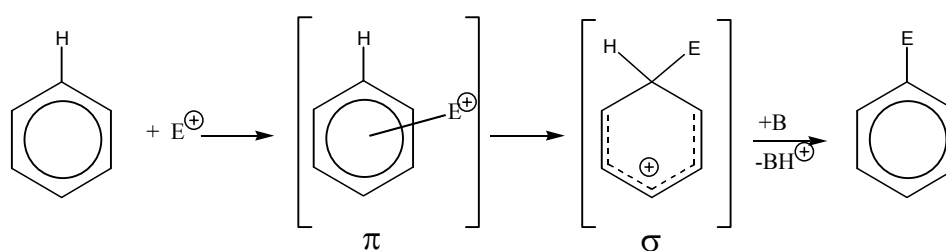


Abbildung 82. Schematischer Verlauf der elektrophilen Aromatensubstitution. Ein elektrophiles Teilchen (E^+) bildet mit einem Aromaten einen Ionen-Neutral-Komplex (π). In diesem ist das Elektrophil durch delokalisierte Mehrzentren-Bindungen an zwei oder mehr Atome des konjugierten Systems gebunden. Unter Bildung einer E-C-Einfachbindung entsteht ein σ -Komplex, der im letzten Schritt ein Proton an eine Base (B) abgibt. Im Produkt ist ein Ring-Wasserstoffatom durch einen Rest E substituiert. Dieser Reaktionstyp wird hauptsächlich zur Einführung von Substituenten in (elektronenreiche) aromatische Ringe verwendet.

Auch in der elektrophilen Aromatensubstitution, einer wichtigen Grundreaktion der organischen Chemie [69, 70], stehen Kation- π -Komplexe, so genannte Arenium-Ionen, im Mittelpunkt. Diese auch als "Wheland-Intermediate" [71] bekannten Zwischenstufen entstehen durch den Angriff eines kationischen Elektrophils auf das π -System eines Aromaten (Abbildung 82).

IV.1.2 Strukturen

Die Stabilität von σ - und π -Komplexen und die in ihnen ablaufenden Prozesse hängen sehr stark von der elektronischen Natur des Elektrophils ab. Die genaue Struktur dieser Verbindungen, die den Organikern lange als rote, ölige Zwischenstufen der Friedel-Crafts-Alkylierung bekannt sind, war unklar. Zu Beginn der 1970er Jahre brachten spektroskopische Messungen an supersauren Medien [72, 73], dann Kristallstrukturanalysen und später auch theoretische Untersuchungen Erkenntnisse über den molekularen Aufbau. Einige σ -Komplexe konnten dabei vollständig charakterisiert werden [74]. Da die Isolierung der Komplexe sehr schwierig war, fanden die Experimente in außergewöhnlichen Lösungsmitteln statt, meist

Supersäuren oder Zeolithen [75], oder es wurden Aromaten mit speziellen Substitutionsmustern verwendet.

Die Isolierung eines der einfachsten Systeme, dem protonierten Benzol (**2**), gelang erst 1999 durch C.A. Reed [76], also 30 Jahre nachdem Olah die Existenz dieses Komplexes in NMR-Experimenten nachgewiesen hatte [73, 77]. Durch den Einsatz bestimmter halogener Carboran- und Tetraphenylborat-Anionen konnte er Kristalle des Benzenium-Kations und einiger anderer alkylierter Arenium-Kationen herstellen und dabei deren thermische Stabilität aufzeigen [78]. Der Arbeitsgruppe Frank gelang es unabhängig davon an der TU Kaiserslautern, protonierte alkylierte Aromaten bei tiefer Temperatur bei Anwesenheit von Tetrachloroaluminat-Gegenanionen kristallstrukturanalytisch zu charakterisieren und spektroskopische Messungen an den Schmelzen durchzuführen [79]. Kürzlich untersuchten Dopfer [80] und Maitre [81] protoniertes Benzol in der Gasphase mittels IR-Spektroskopie und bestätigten die theoretisch [82] vorhergesagte σ -Komplex-Struktur (**2a**) des Benzenium-Kations. Dieses ist als Cyclohexadienylum-Kation zu formulieren, da die aromatische Konjugation an dem Kohlenstoffatom unterbrochen ist, an dem das Proton angegriffen hat (Abbildung 83).

IV.1.3 Prozesse

Aus experimentellen [77] und theoretischen Untersuchungen [82, 83] ist bekannt, dass die Energiebarriere der intramolekularen 1,2-Hydridverschiebung im Benzenium-Kation etwa 33-42 kJ/mol hoch ist. Der Übergangszustand dieses Prozesses ist ein C_s -symmetrischer π -Komplex (**2b**) und entspricht einem Sattelpunkt erster Ordnung der Energiehyperfläche [82, 83]. Ein C_{6v} -symmetrischer η^6 -Komplex wird zwar in manchen Untersuchungen diskutiert [84, 85], doch weisen Rechnungen ihn als Sattelpunkt 2. Ordnung auf, dessen Energie etwa 200 kJ/mol über der des Grundzustands liegt [82]. Auch Experimentatoren kommen zu dem Schluss, dass die Postulierung einer solchen Struktur nur einer Missdeutung der Messsignale entspringen konnte [86].

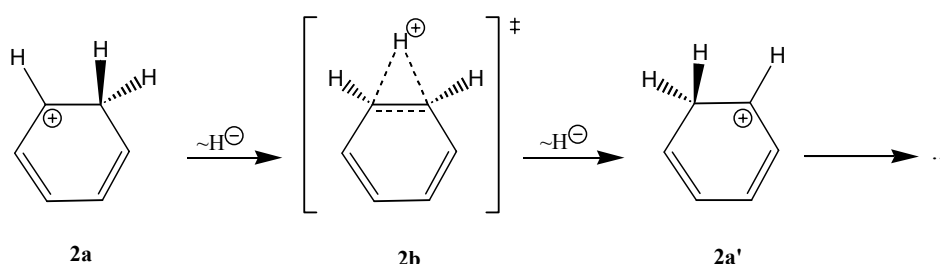


Abbildung 83. Intramolekulare 1,2-Hydridverschiebungen im Benzenium-Kation verlaufen über π -Komplexe und führen zu sechs entarteten Strukturen.

Die meisten der bisher zitierten Untersuchungen beschränken sich auf die Betrachtung von isolierten σ - und π -Komplexen. Abgesehen vom Einfluss des Gegenanions auf Kristallstruktur und Spektren werden dabei die zwischenmolekularen Einflüsse vernachlässigt, die in kondensierten Phasen vorliegen. Die experimentellen Bedingungen wurden allerdings stets so

gewählt, dass die Wechselwirkungen mit weiteren, benachbarten Aromaten und Nucleophilen minimal und intermolekulare Austauschprozesse unterdrückt waren.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die experimentellen Arbeiten von Cacace, Fornarini und Kuck [87-91] an protonierten α,ω -Diphenylalkanen (**11**, Abbildung 84) und verwandten Verbindungen, in denen die Kinetik von intra- und interannularen Protonentransfers untersucht wurde.

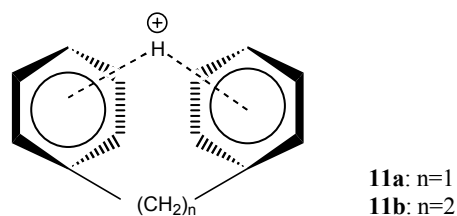


Abbildung 84. Protonierte α,ω -Diphenylalkane **11**.

In derartigen Systemen dient jeweils eine der Phenylgruppen als Protonenakzeptor. Die Anwesenheit des „Betrachter“-Ringsystems stellt darüber hinaus den ersten Schritt in Richtung auf eine Mikrosolvatation des Arenium-Ions dar, wie sie beispielsweise unter den experimentellen Bedingungen der elektrophilen Aromatensubstitution anzutreffen ist. Die Experimentatoren fanden heraus, dass die relativen Geschwindigkeiten des Ring-zu-Ring-Transfers und der Intra-Ring-Wanderung der Protonen in **11** stark von der Länge der verbindenden Alkylkette und dem Substitutionsmuster der Phenylreste abhängen.

In anderen Untersuchungen konnte mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie unter bestimmten Bedingungen in supersaurem Medium ein intermolekularer Protonenaustausch zwischen frei beweglichen, alkylierten Aromaten und entsprechenden Arenium-Ionen beobachtet werden [92, 93]. Die aus kinetischen Daten abgeleitete Aktivierungsenergie dieses Prozesses wurde zu 8 - 14 kcal/mol (33 - 59,0 kJ/mol) abgeschätzt [92, 93] und liegt in der selben Größenordnung wie die Barriere der entsprechenden intramolekularen Wasserstoffverschiebung.

Über diese Werte hinaus ist wenig bekannt über den Verlauf von intermolekularen Wasserstofftransfers zwischen einem Benzenium- oder Alkylbenzenium-Kation und einem neutralen Aromaten. Soweit wir wissen, sind seit der Ermittlung der Bindungsenergie zwischen einem protonierten und einem unprotonierten Aromat (Benzol, Mesitylen u. a.) mittels Massenspektrometrie 1980 durch Meot-Ner [94] weder experimentelle noch theoretische Untersuchungen an „protonierten Aromatendimeren“ erfolgt.

Da derartige Austauschprozesse unter den realen Bedingungen der Synthese stets gegenwärtig sind und sie daher auch den Verlauf der elektrophilen Aromatensubstitution mitbestimmen, ist es für Synthese- und Biochemiker von besonderem Interesse, mehr Detailkenntnisse über die Strukturen der Zwischenstufen und die in ihnen ablaufenden Prozesse zu erlangen.

IV.1.4 Fragestellung

In der vorliegenden Arbeit werden ab initio-Berechnungen an Aromaten, Arenium-Ionen, Arenium-Aromat- und Arenium-Tetrachloroaluminat-Komplexen (Abbildung 85) durchgeführt, um einerseits Strukturen und Wechselwirkungsenergien zu bestimmen und andererseits Werte der Aktivierungsenergien intra- und intermolekularer Wasserstoffaustauschprozesse zu berechnen.

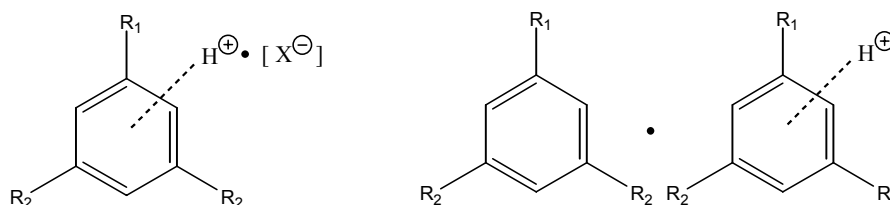


Abbildung 85. In der vorliegenden Arbeit untersuchte Spezies: Protoniertes Benzol ($R_1, R_2=H$), Toluol ($R_1=CH_3$, $R_2=H$) und Mesitylen ($R_1, R_2=CH_3$), Benzenium- und Mesitylenium-Tetrachloroaluminat ($X=AlCl_4$) sowie Komplexe aus Arenium-Ionen und neutralen Aromaten (rechts).

Eine Gegenüberstellung der Daten der intra- und intermolekularen Prozesse soll zum Verständnis der NMR-spektroskopischen Beobachtungen beitragen. Aus den berechneten Daten sollen außerdem verschiedene Ursachen für die in Kristallstrukturanalysen beobachteten Besonderheiten aufgezeigt und voneinander abgegrenzt werden.

Darüber hinaus werden die Schwingungsspektren der oben aufgeführten Spezies simuliert und mit vorliegenden spektroskopischen Daten verglichen. Eine detaillierte Analyse des CH-Valenzbereiches, der bei den betrachteten Verbindungen besonders sensitiv für zwischenmolekulare Wechselwirkungen ist, soll Aufschluss über das Vorliegen eines C-H- π -Kontaktes und die Art der Bindung im Komplex geben.

IV.2 Arenium-Ionen

IV.2.1 Strukturen von Arenium-Ionen

a) Benzenium-Ion

Protoniertes Benzol stellt den Prototyp der Zwischenstufe einer elektrophilen Aromaten-substitution dar. Seine Struktur ist daher seit langem Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Alle Rechnungen, ob semiempirisch [95-98] oder ab initio [82, 99-103], weisen den σ -Komplex **2a** als Grundzustand aus. NMR-[77] und IR-[104] spektroskopische Untersuchungen sowie Kristallstrukturanalysen [105] bestätigen dies. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte DFT- und Coupled Cluster-Rechnungen belegen ebenfalls, dass Verbindung **2a** (Abbildung 86) das stabilste Benzenium-Ion ist.

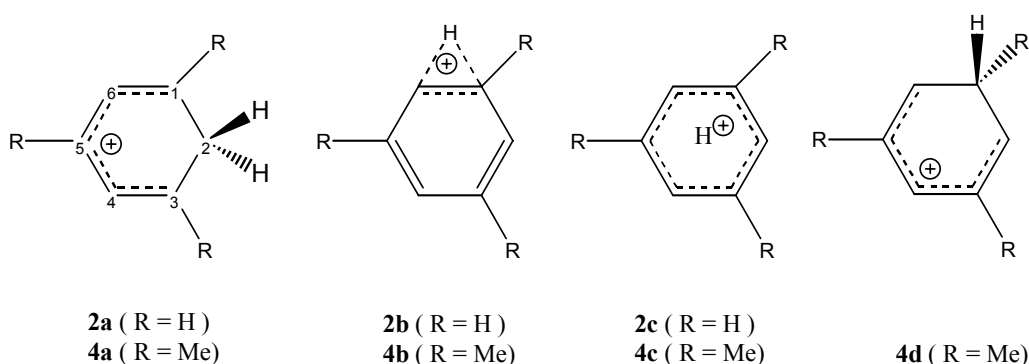


Abbildung 86. σ - und π -Komplexe des Benzenium- und Mesitylenium-Ions. Links auch Angabe der Nummerierung der Ringkohlenstoffatome.

Durch die Protonierung ist die cyclische Konjugation des 6π -Aromaten an C(2) unterbrochen. Das ursprüngliche Proton ist Teil einer „gewöhnlichen“ Methylengruppe geworden, deren geometrische Daten einer aliphatischen CH_2 -Gruppe entsprechen. Ein 4π -Pentadienyl-System hat sich ausgebildet, das mit einer Methylenbrücke durch zwei C-C-Einfachbindungen verbunden ist.

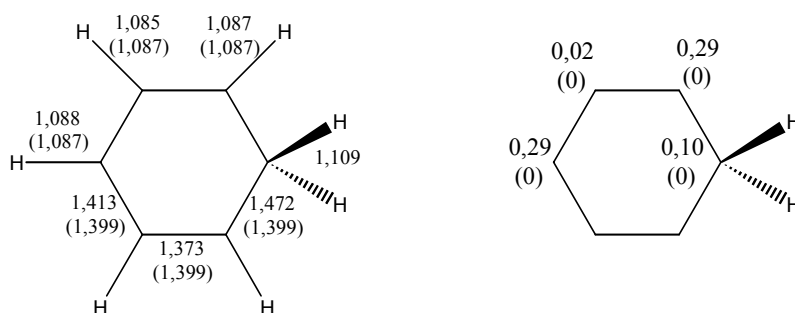


Abbildung 87. Berechnete Bindungslängen (links, in pm) und NBO-Partialladungen (rechts, Ladungen direkt gebundener H-Atome zu C-Atomen summiert) im Benzenium-Ion **2a**. In Klammern die Werte in Benzol.

Im Vergleich zu Benzol ist zu erkennen, dass durch die Protonierung aus dem gesamten π -System Elektronendichte in die Methylengruppe verschoben wird (Abbildung 87). Diese trägt eine Partialladung von -0,61e gegenüber einem Ladungsdefizit von 1,61e im Rest des Moleküls. Alternierende Vorzeichen in den Partialladungen der Kohlenstoffzentren und starke Verkürzung der Bindungen C(3)-C(4) und C(1)-C(6) gegenüber Benzol legen eine Beschreibung als 1,4-Cyclohexadienyl-Kation nahe. Da der Sechsring seine Planarität beibehält, besitzt die Verbindung C_{2v} -Symmetrie.

Lange Zeit wurde diskutiert, welche der π -Komplexe **2b** und **2c** stabile Zwischenstufen, Übergangszustände oder gar den Grundzustand darstellen. Während manche semiempirische Rechnungen [96] die C_s -symmetrische Struktur **2b** als stabile Verbindung ausweisen, zeigen andere [95, 97], vor allem ab initio Rechnungen [82, 99, 101], dass es sich um einen Sattelpunkt 1. Ordnung handelt, der den Übergangszustand eines 1,2-Hydridshifts darstellt. Die NMR-Experimente Olahs bestätigen letzteres [77].

*Tabelle 19. Relativenergien $\Delta E = E - E(2a)$ und -enthalpien $\Delta H = H - H(2a)$ der Benzenium-Ionen **2b** und **2c**.*

Verbindung	ΔE_{B3LYP}	$\Delta E_{CCSD(T)}$	ΔH
2b	48,2	43,9	42,6
2c	229,3	227,4	226,4

Die C_{6v} -symmetrische Anordnung **2c** mit einem Proton über der Ringmitte liegt bisherigen Rechnungen zufolge ca. 200-400 kJ/mol über dem σ -Komplex und stellt einen Sattelpunkt 2. Ordnung auf der Energiehyperfläche dar [37, 82, 103, 106, 107]. Zwar glaubten Mason und andere mittels Massenspektrometrie-Experimenten belegen zu können, dass Anordnung **2c** die energetisch günstigste sei, doch die neuesten Messungen von Dopfer, Maitre und anderen lassen keinen Zweifel zu, dass es sich beim Grundzustand um den σ -Komplex handelt [80, 81, 84-86]. Die in diesen beiden Arbeiten verwendeten experimentellen Anordnungen von Ionenquellen und hochauflösenden IR-Spektrometern erlauben eine verlässlichere Interpretation der Messdaten als solche mit chemischen Ionisationsquellen, wie Mason sie verwendete. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Strukturdaten (Abschnitt IV.6) sowie die Energiedifferenz von ca. 227 kJ/mol zwischen **2c** und dem σ -Komplex decken sich gut mit bekannten ab initio-Daten.

b) Toluenium-Ionen

Trägt ein Aromat verschiedenartige Substituenten, so unterscheiden sich die Kohlenstoffatome einerseits in ihrer Basizität aufgrund des elektronischen Einflusses des jeweiligen Substituenten und andererseits in ihrer relativen Position zueinander. Die Protonierung an chemisch verschiedenen Ringkohlenstoffatomen führt zu unterschiedlichen σ -Komplexen. Eine Alkylgruppe beispielsweise erhöht die Ladungsdichte am Ring-Kohlenstoff (positiver induktiver (+I) –Effekt) und bewirkt eine Alternanz des Vorzeichens der Partialladungen entlang des Ringes. Die relativen Stabilitäten der Protonen-Additionskomplexe werden jedoch nicht von der elektronischen Struktur des Aromaten, sondern von der des Arenium-Ions bestimmt. In den mesomeren Grenzformeln ortho- bzw. para-protonierter Aromaten (Abbildung 88) sitzen die Alkylgruppen jeweils an den Kohlenstoffatomen, die formal die positive Ladung tragen. In den entsprechend meta- und ipso-protonierten Arenium-Ionen tritt dagegen keine derartige Stabilisierung auf.

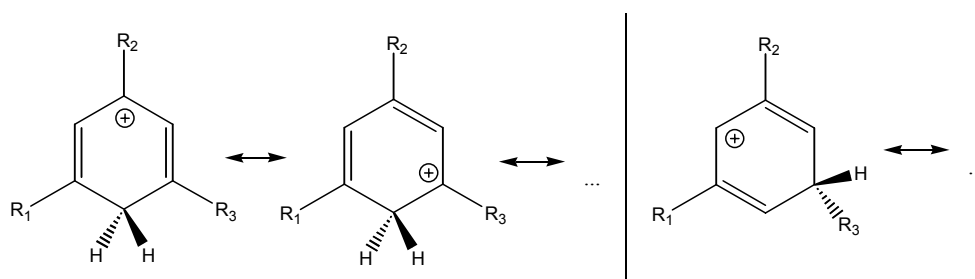


Abbildung 88. Mesomere Grenzstrukturen substituierter Arenium-Ionen, bei denen die Protonierung an unsubstituierten (links) bzw. substituierten (rechts) Kohlenstoffatomen erfolgte.

Die verschiedenen Protonenaffinitäten der einzelnen Ringpositionen im Toluol wurden von Devlin in Ionencyclotron-Massenspektrometrie (ICR-MS)-Experimenten und in ab initio-Rechnungen bereits 1976 nachgewiesen [108]. Laut diesen Untersuchungen ist die Protonierung in para- (+30 kJ/mol) und ortho-Position (+25 kJ/mol) gegenüber Benzol deutlich begünstigt, in meta- (+10 kJ/mol) und ipso- (+5 kJ/mol) Stellung dagegen weniger. Auch NMR-Experimenten Olahs [73, 109] zufolge ist die para-protonierte Verbindung **6a** das stabilste Toluenium-Tautomer bei tiefen Temperaturen.

Tabelle 20. Relativenergien $\Delta E = E - E(\mathbf{6a})$ und -enthalpien $\Delta H = H - H(\mathbf{6a})$ der Toluenium-Ionen **6b**, **6d** ... **6h**. Übergangszustände in eckigen Klammern. In runden Klammern die Position der Protonierung.

Verbindung	ΔE_{B3LYP}	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	ΔH
[6b]	63,9	59,4	58,2
6d (meta)	21,1	19,7	19,7
[6e]	65,9	61,7	58,4
6f (ortho)	5,7	5,7	5,8
[6g]	66,0	58,5	56,7
6h (ipso)	41,3	34,2	33,4

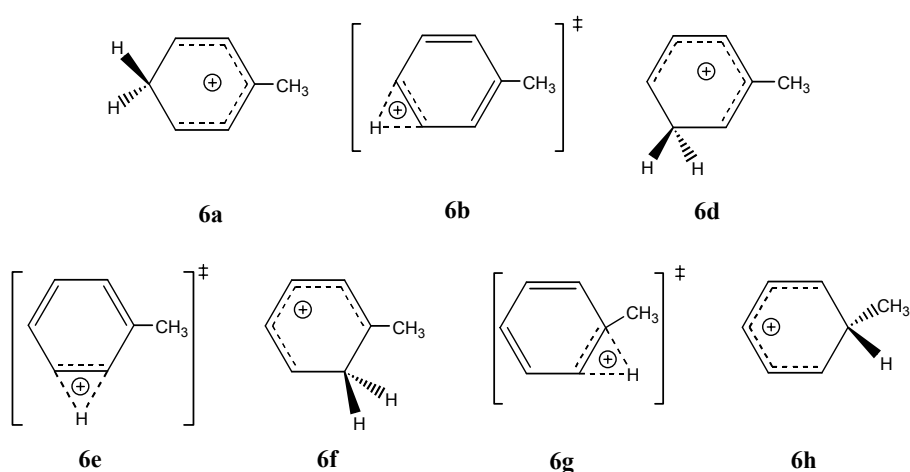


Abbildung 89. Strukturen von Toluenium-Ionen

DFT- und Coupled Cluster-Rechnungen bestätigen sowohl die erhöhte Protonenaffinität (Tabelle 22) gegenüber Benzol als auch die relative Lage der Energien der Toluenium- σ -Komplexe **6a** (para), **6d** (meta), **6f** (ortho) und **6h** (ipso) (Abbildung 89). Neben diesen vier Isomeren wurden auch die Strukturen und Energien der π -Komplexe **6b**, **6e** und **6g** ermittelt (Abbildung 89). Letztere stellen wie beim Benzenium-Ion Übergangszustände intramolekularer 1,2-Hydridverschiebungen dar. Auf diese Verbindungen wird in Abschnitt IV.2.4b) näher eingegangen.

Weitere Komplexe mit π -gebundenen Protonen wurden nicht näher untersucht. Auch π -Komplexe zwischen Alkylcarbeniumionen und Aromaten, die isomer zu alkylierten Arenium-Ionen sind und ebenfalls experimentell bekannt sind, bleiben hier unberücksichtigt.

c) Mesitylenium-Ionen

Die Protonierung von Mesitylen kann formal zu den beiden Isomeren **4a** und **4d** führen (Abbildung 90). Der energetisch günstigere σ -Komplex **4a** besitzt C_s -Symmetrie. Die beiden Methylgruppen in den ortho-Positionen zu C(2) nehmen je eine ekliptische Anordnung zur Methylengruppe ein. Die sechs Ringkohlenstoffe liegen nicht mehr exakt in einer Ebene, wobei das protonierte Atom am stärksten von der besten Ebene durch die anderen fünf abweicht, wenn auch nur um wenige Pikometer. Röntgenstrukturanalysen von Reed und Frank bestätigen diese Struktur des Mesitylenium- σ -Komplexes [79, 105, 110].

Die Strukturdaten werden in Abschnitt IV.3.1 ausführlicher diskutiert. Dort wird auch näher auf die Veränderungen der Methylengruppe als Folge intra- und intermolekular wirkender Kräfte eingegangen.

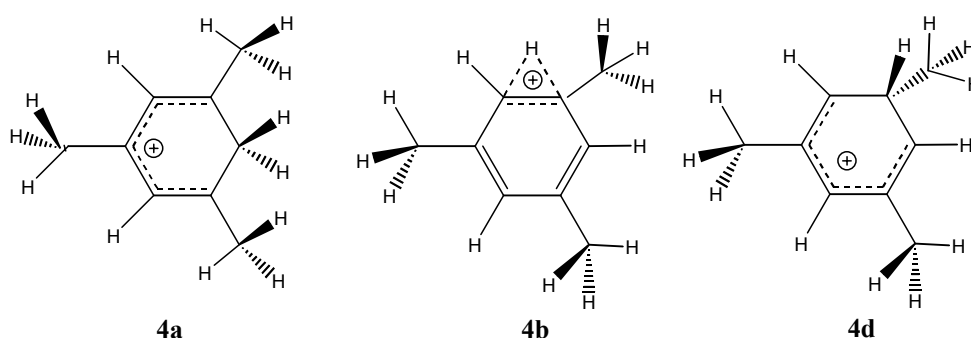


Abbildung 90. Strukturen der Mesitylenium- σ -Komplexe **4a** und **4d** sowie des Übergangszustandes **4b**. Nicht abgebildet ist der π -Komplex **4c**, in dem das Proton über der Ringmitte sitzt.

Die Vermutung von MacLean und Mackor [92], dass die Protonierung an den formal stärker basischen Kohlenstoffen C(1), C(3) und C(5) zum energetisch deutlich höher liegenden Isomer **4d** führt, wurde durch Rechnungen bestätigt (Tabelle 21). Wenn im Folgenden vom Mesitylenium-Ion die Rede sein wird, so ist stets die stabilere Verbindung **4a** gemeint, soweit nicht explizit anders angegeben. In Analogie zum Benzenium- und zum Toluenum-Ion stellen die π -Komplexe **4b** und **4c** keine stabilen Isomere dar, sondern sind Sattelpunkte erster bzw. zweiter Ordnung der Energiehyperfläche.

Tabelle 21. Relativenergien $\Delta E = E - E(\mathbf{4a})$ und -enthalpien $\Delta H = H - H(\mathbf{4a})$ der Mesitylenium-Ionen **4b** – **4d**. Übergangszustände in eckigen Klammern.

Verbindung	ΔE_{B3LYP}	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	ΔH
[4b]	86,7	78,5	77,3
[4c]	255,5	249,5	242,0
4d	66,4	57,2	56,0

IV.2.2 Protonenaffinitäten

Enthalpiedifferenzen zwischen den Aromaten Benzol, Mesitylen und Toluol und den jeweils energetisch günstigsten Arenium-Ionen wurden berechnet. Die gefundenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Protonenaffinitäten (Tabelle 22). Dies trifft besonders auf die Coupled Cluster-Rechnungen mit dem größeren Basissatz zu und deckt sich mit systematischen Studien [111] an H₂O und NH₃, in denen gezeigt wurde, dass CCSD(T)-Rechnungen mit zunehmender Größe und Qualität des Basissatzes gegen die experimentellen Protonenaffinitäten konvergieren und bei Verwendung des Basissatzes aug-cc-pVDZ lediglich um ca. 2-5 kJ/mol unter diesen liegen. Die mit dem kleineren, aber in dieser Arbeit durchgängig verwendeten Basissatz 6-31++G(d,p) erzielten Coupled Cluster-Werte liegen je um ca. 5-10 kJ/mol über den experimentellen Daten. Protonenaffinitäten aus DFT-Rechnungen zeigen eine Abweichung vom experimentellen Wert um je ca. 15-20 kJ/mol, was dafür spricht, Energiedifferenzen wenn möglich auf Coupled Cluster-Niveau zu ermitteln.

Tabelle 22. Berechnete und experimentelle Protonenaffinitäten (PA) von Benzol, Toluol und Mesitylen.

Verbindung	PA _{B3LYP}	PA _{CCSD(T)}	PA ^a _{CCSD(T)}	PA ^b _{exp}
Benzol (1)	769,9	759,8	751,0	750,4
Toluol (5)	800,9	790,3	782,9	784,0
Mesitylen (3)	855,0	841,2	834,2	836,2

a) CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVDZ; b) [112]

IV.2.3 Schwingungsspektren

a) Vergleich von SQM und Frequenzmultiplikation

In dieser Arbeit wird durchgängig die „Scaled Quantum Mechanics“ (SQM)-Methode von Pulay [23] zur Korrektur berechneter harmonischen Schwingungsfrequenzen verwendet [113][114]. An dieser Stelle soll noch einmal deren Vorteil gegenüber einer reinen Multiplikation aller harmonischen Frequenzen mit nur einem Faktor, ohne Berücksichtigung der einzelnen Schwingungstypen, demonstriert werden. Da von Benzol eine vollständige [115] und von Mesitylen eine nahezu vollständige [116] Analyse der experimentellen Vibrationsspektren vorliegen und diese Aromaten strukturell den Arenium-Ionen am nächsten stehen, wurde der Vergleich anhand dieser beiden Verbindungen durchgeführt.

Tabelle 23. Harmonische ($\bar{\nu}_{\text{harm}}$), sqm-skalierte ($\bar{\nu}_{\text{sqm}}$) und experimentelle ($\bar{\nu}_{\text{exp}}$) Wellenzahlen, Schwingungsbezeichnungen (Bez.) und Symmetrierassen (Sym.) der Eigenschwingungen von Benzol. Wellenzahlen in cm^{-1} , berechnete IR-Intensitäten (I_{calc}) in KM/mol .

I_{calc}	$\bar{\nu}_{\text{harm}}$	$\bar{\nu}_{\text{sqm}}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$I_{\text{exp}}^{\text{a}}$	Bez.	Sym.
0,00	3205,8	3074,7	3073,9	A	ν_2	a_{1g}
42,43	3195,9	3065,2	3064,4	A	ν_{20}	e_{1u}
0,00	3170,2	3050,2	3057,0	I	ν_{13}	b_{1u}
0,00	3180,2	3040,5	3056,7	I	ν_7	e_{2g}
0,00	1640,9	1585,8	1608,0	I	ν_8	e_{2g}
6,25	1514,8	1469,0	1484,0	A	ν_{19}	e_{1u}
0,00	1377,9	1343,0	1350,0	I	ν_3	a_{2g}
0,00	1352,0	1301,0	1309,4	I	ν_{14}	b_{2u}
0,00	1198,4	1163,3	1177,8	I	ν_9	e_{2g}
0,00	1176,6	1143,8	1149,7	I	ν_{15}	b_{2u}
5,83	1061,0	1023,4	1038,3	A	ν_{18}	e_{1u}
0,00	1016,6	1011,1	1010,0	I	ν_{12}	b_{1u}
0,00	1012,0	1002,8	993,0	A	ν_1	a_{1g}
0,00	1009,2	971,4	990,0	I	ν_5	b_{2g}
0,00	983,8	974,8	967,0	I	ν_{17}	e_{2u}
0,00	863,0	853,8	847,1	I	ν_{10}	e_{1g}
0,00	709,4	681,6	707,0	I	ν_4	b_{2g}
120,38	688,0	679,6	674,0	A	ν_{11}	a_{2u}
0,00	619,5	614,5	608,1	I	ν_6	e_{2g}
0,00	411,7	396,7	398,0	I	ν_{16}	e_{2u}

a) [115], Angabe experimenteller IR-Intensitäten wie folgt: A= IR-aktiv, I =IR-inaktiv.

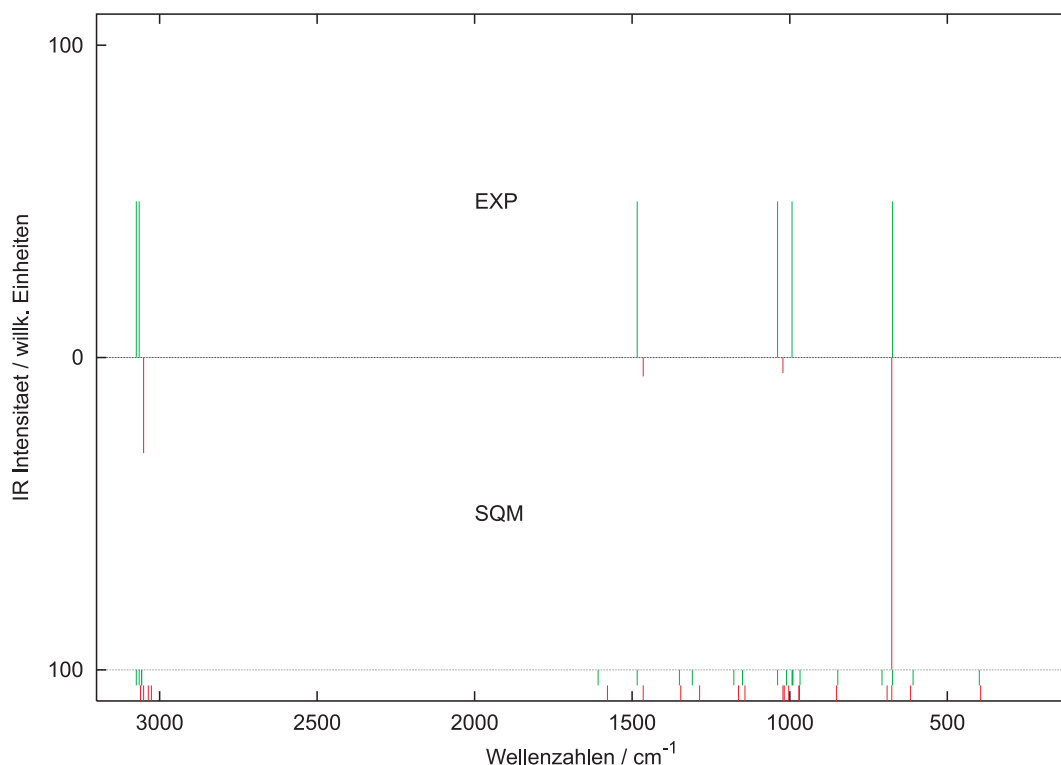


Abbildung 91. Harmonische, SQM-skalierte und experimentelle Infrarotspektren von Benzol. Unterhalb der Abszisse die Positionen der Übergänge. Abgetragene Werte der experimentellen IR-Intensitäten wie folgt [115]: IR aktiv = 50, IR inaktiv = 0; Intensitäten aus Rechnungen so skaliert, dass maximaler Wert = 100 ist.

Für den detaillierten Vergleich der Methoden wurden nur solche Daten berücksichtigt, bei denen eine zuverlässige Zuordnung zwischen einem berechneten und einem experimentell beobachteten Übergang möglich war. Dafür sollten hinreichend gute Übereinstimmungen im Schwingungstyp, der Symmetrierasse und der IR-Intensität gegeben sein. Im Falle von Benzol konnten alle 20 berechneten Schwingungen je einem experimentell bekannten Übergang zugeordnet werden, bei Mesitylen war dies hingegen nur bei 21 von 38 Werten möglich. Die zum Vergleich herangezogenen Daten sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 aufgeführt.

Zur Multiplikation der Wellenzahlen der harmonischen Schwingungen wurde der Faktor 0,9614 [22] verwendet, wie er für B3LYP in Verbindung mit Pople-Basissätzen vom Typ 6-31++G(d,p) üblich ist [117].

Die Standardabweichungen der mittels SQM skalierten Werte von den experimentellen Werten beträgt für Benzol $10,4 \text{ cm}^{-1}$, für die multiplikativ skalierten dagegen $19,4 \text{ cm}^{-1}$. Ähnlich ist der Unterschied auch für Mesitylen: $11,7$ (SQM) gegenüber $16,7 \text{ cm}^{-1}$.

Die Genauigkeit der resultierenden Frequenzen und die Verbesserung gegenüber der „einfachen“ Skalierung entspricht etwa derjenigen, die Pulay nach Eichung über das gesamte von ihm verwendete Ensemble erhalten hat: $12,8 \text{ cm}^{-1}$ nach Skalierung mittels SQM; $18,5 \text{ cm}^{-1}$ mit nur einem Faktor. Dass in dieser Arbeit ein etwas größerer Basissatz als in Pulays Originalarbeit verwendet wurde, fällt nicht ins Gewicht. Die gezeigte gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Infrarotspektren von Benzol und Mesitylen bestätigt die Anwendbarkeit der SQM-Methode auf die betrachtete Verbindungsklasse.

Tabelle 24. Harmonische ($\bar{\nu}_{\text{harm}}$), sqm-skalierte ($\bar{\nu}_{\text{sqm}}$) und experimentelle ($\bar{\nu}_{\text{exp}}$) Wellenzahlen (Angaben in cm^{-1}), Schwingungstypen (Typ) (nach [116]) und Symmetrierassen (Sym) der Eigenschwingungen von Mesitylen. Berechnete IR-Intensitäten (I_{calc}) in KM/mol .

I_{calc}	Sym.	$\bar{\nu}_{\text{harm}}$	$\bar{\nu}_{\text{sqm}}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$I_{\text{exp}}^{\text{a}}$	Typ	Sym.
31,90	E	3160,8	3031,5	3023,5	s	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	E'
0,00	A	3116,1	2988,5	3006	i	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	A ₁ '
54,01	A	3086,8	2960,4	2951	s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
56,94	E	3032,6	2908,6	2916,5	ss	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
27,34	E	1649,4	1594,3	1609	s	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	E'
0,31	A	1498,8	1436,2	1444 ?	m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
0,96	E	1417,6	1356,0	1381	m	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	E'
0,01	A	1357,7	1310,2	1301	i	$\nu_{\text{as}}(\text{C-CH}_3)$	A ₁ '
0,08	E	1192,4	1154,1	1166	i	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{ip}}$	E'
8,49	A	1061,2	1037,4	1037,5	m	$\rho(\text{CH}_3)$	
0,03	A	1007,7	985,7	998,5	ssch	$\nu_{\text{s}}(\text{C-C})$	A ₁ '
2,52	E	945,1	915,1	928	sch	$\nu_{\text{as}}(\text{C-CH}_3)$	E'
0,01	E	895,9	885,9	881	i	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{oop}}$	E''
28,66	A	852,0	842,7	836,5	s	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{oop}}$	A ₂ ''
10,57	A	699,4	675,8	687,5	m	$\delta_{\text{s}}(\text{C-C})_{\text{oop}}$	A ₂ ''
0,00	A	576,6	557,5	578	i	$\delta_{\text{s}}(\text{C-CH}_3)$	A ₁ '
0,07	E	531,1	520,5	515	i	$\delta_{\text{as}}(\text{C-C})_{\text{ip}}$	E''
0,00	A	462,5	459,0	467	i		
0,52	E	272,2	269,5	275	i	$\delta_{\text{as}}(\text{C-CH}_3)_{\text{ip}}$	E'
0,00	E	225,0	218,0	225	i	$\delta_{\text{as}}(\text{C-CH}_3)_{\text{oop}}$	E''
5,99	A	176,8	173,4	183	i	$\delta_{\text{s}}(\text{C-CH}_3)_{\text{oop}}$	A ₂ ''

a) [116], Abtragung experimenteller IR-Intensitäten wie folgt: ss=sehr stark, s=stark, m=mittel, sch=schwach, ssch=sehr schwach, i=inaktiv.

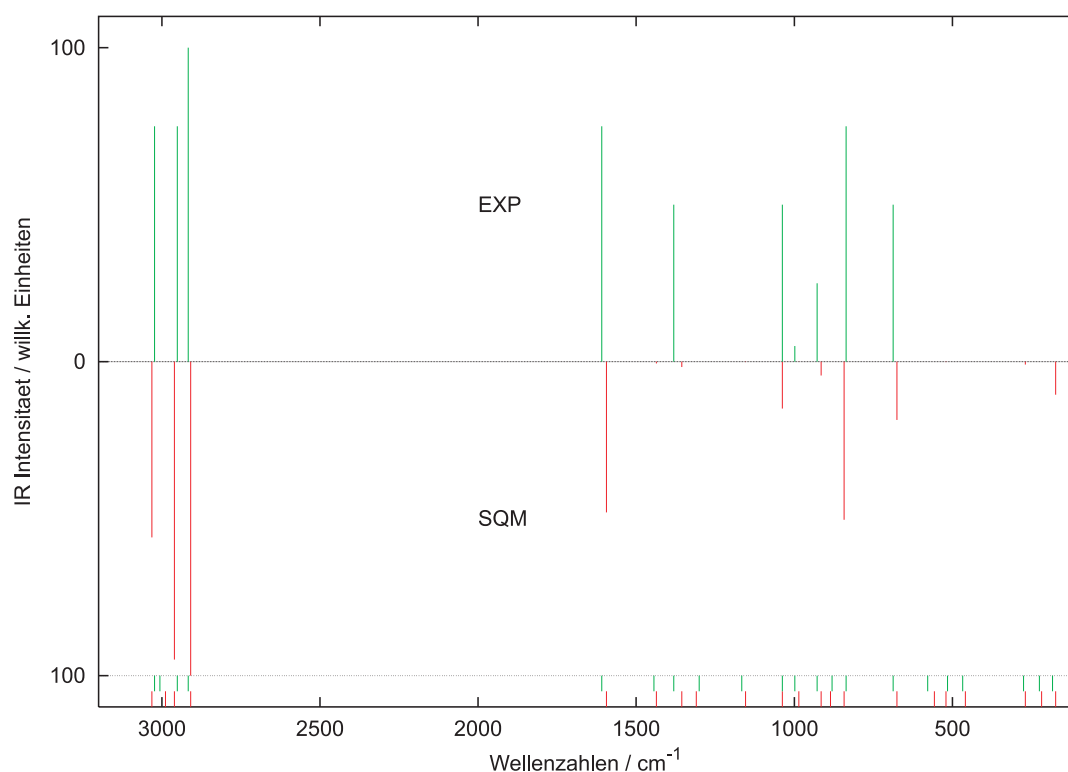


Abbildung 92. Experimentelle und SQM-skalierte, berechnete Infrarotspektren von Mesitylen. Abgebildet sind nur Banden, die auch für die weitere Analyse herangezogen wurden (s. Text). Unterhalb der Abszisse die Positionen der Übergänge. Abtragung experimenteller IR-Intensitäten wie folgt [116]: $ss=100$, $s=75$, $m=50$, $sch=25$, $ssch=5$, $i=0$. Intensitäten aus Rechnungen so skaliert, dass der Maximalwert = 100 ist.

b) Unterschiede in den Infrarotspektren von Aromat und Arenium-Ion

Die Addition eines Protons an einen Aromaten führt zu drei zusätzlichen Fundamentalschwingungen. Findet darüber hinaus, wie in den meisten Fällen, auch eine Symmetrierniedrigung statt, so treten deutliche Unterschiede in den Schwingungsspektren von Aromat und Arenium-Ion auf. Bevor in Abschnitt c) die berechneten Schwingungsspektren der Arenium-Ionen diskutiert werden, sollen nun kurz gruppentheoretische und empirische Überlegungen über die zu erwartenden Änderungen beim Übergang vom Spektrum des Aromaten zum Proton-Additionskomplex angestellt werden.

Aus der Gruppentheorie [118, 119] kann abgeleitet werden, wie sich die Anzahl der IR-aktiven Übergänge durch den Symmetriewechsel ändert (Tabelle 25). Im Falle methylsubstituierter Aromaten ist es aufgrund der meist sehr geringen Barriere der Rotation um die $C_{\text{Ring}}-C_{\text{Methyl}}$ -Bindung nicht sinnvoll, alle potenziellen Rotamere im Detail zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden lediglich die Schwingungen des Ringgerüsts inklusive der direkt daran gebundenen Wasserstoffatome berücksichtigt.

Das D_{6h} -symmetrische Benzol geht durch Protonierung in den C_{2v} -symmetrischen σ -Komplex über. Bei Toluol findet in drei Fällen ein Übergang von C_{2v} - zu C_s -Symmetrie statt. Einzig

para-protoniertes Toluol gehört zur Punktgruppe C_{2v} . Das Mesitylengerüst geht durch Protonenaddition an Atom C(2) von D_{3h} - zu C_{2v} -Symmetrie über. In allen Fällen nimmt die Anzahl IR-aktiver Banden zu.

Tabelle 25. Anzahl (n_i) IR-aktiver Übergänge in Aromaten und Arenium-Ionen in den jeweiligen Symmetrierassen (Γ_i), insgesamt (n) und Gesamtzahl aller Übergänge (N).

Verbindung		Punktgruppe	$n_i \Gamma_i$	n / N^a
Benzol	1	D_{6h}	$1A_{2u} + 3E_{1u}$	4 / 20
Benzenium-Ion	2	C_{2v}	$12A_1 + 7B_1 + 10B_2$	29 / 33
Toluol	5	C_{2v}	$11A_1 + 10B_1 + 6B_2$	27 / 30
Toluenium-Ion	6a	C_{2v}	$12A_1 + 10B_1 + 7B_2$	29 / 33
	6d, 6f	C_s	$22A' + 11A''$	33 / 33
	6h	C_s'	$19A' + 14A''$	33 / 33
Mesitylen	3	D_{3h}	$7E' + 3A_2''$	10 / 20
Mesitylenium-Ion	4a	C_{2v}	$12A_1 + 10B_1 + 7B_2$	29 / 33
	4d	C_s	$19A' + 14A''$	33 / 33

a) Summe entspricht nicht $3K-6$ (K =Atomanzahl), wenn entartete Rassen (E) auftreten.

Erfolgt die Protonierung an einem Wasserstoff-tragenden Ringkohlenstoff C_{Ar} , so wird eine Methylengruppe ausgebildet, die zwei (IR-aktive) Übergänge unterhalb des Bereichs der aromatischen CH-Valenzschwingungen von 3000 cm^{-1} besitzt. Das Auftreten dieser meist intensiven Banden zählt zu den markantesten Änderungen im gesamten Infrarotspektrum. Außerdem sind diese Signale höchst sensitiv hinsichtlich der Koordination des Kations an ein Gegenanion oder einen neutralen Liganden. Sie verändern sowohl Lage als auch Intensität deutlich, wenn direkte Wechselwirkungen zu einem oder beiden Methylenwasserstoffatomen bestehen.

Die Addition des Protons bewirkt eine Verringerung der Elektronendichte im Pentadienyl-Teil, was zu Blauverschiebungen der C_{Ar} -H- und der C_{Ar} - C_{Ar} -Valenzschwingungen gegenüber dem neutralen Aromaten führt.

Die CH_2 -Einheit wirkt sich wie ein zusätzlicher Substituent am Ring auf das Signalmuster der Gerüstschwingungen (Bereich von $660\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) aus. Perkampus [72] konnte dies an einer Vielzahl von Infrarotspektren der ternären Systeme Aromat/HX/MX₃ ($X=Br, Cl$; $M=Al, Ga$) zeigen. Er beobachtete ebenfalls, dass in dem von ihm untersuchten Spektralbereich unterhalb 2000 cm^{-1} das Gegenanion nahezu keinen Einfluss auf die Übergänge des Areniumionen-Gerüsts hat.

Das Benzenium-Ion weist demnach das typische Bandenmuster eines monosubstituierten Benzols auf. Die jeweils günstigsten Toluenium- und Mesitylenium-Ionen zeigen Muster wie die entsprechenden di- bzw. tetrasubstituierten Benzolderivate. Ipso- bzw. meta-protonierte Arenium-Ionen traten nicht auf, was sich mit bereits weiter oben durchgeführten Betrachtungen zur Energetik deckt.

c) Schwingungsspektrum des Benzenium-Ions

In jüngsten experimentellen Untersuchungen konnten hochaufgelöste Infrarotspektren des isolierten Benzenium-Kations erhalten werden: Dopfer [80] untersuchte den CH-Valenzbereich von 2700-3200 cm⁻¹, während die Messung von Maitre [81] sich über den Bereich von 600-1500 cm⁻¹ erstreckte. In anderen Untersuchungen [74, 105] wurden zwar die Schwingungsspektren von Benzenium-Ionen aufgenommen, jedoch lag dort stets eine direkte Wechselwirkung der CH₂-Einheit mit einem Gegenanion oder einem benachbarten Aromaten vor. Die Spektren derartiger Koordinationsverbindungen werden in Abschnitt IV.3.2 und IV.4.2 eingehender betrachtet. Im Folgenden sollen lediglich die Daten isolierter Arenium-Kationen diskutiert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten symmetrischen und antisymmetrischen Streck-schwingungen der Methylengruppe im Benzenium-Ion sind um ca. 130 cm⁻¹ rotverschoben gegenüber den C_{Ar}-H-Schwingungen und treten beide als intensive Banden im IR auf (Tabelle 26). In ihrer Lage unterscheiden sie sich den DFT-Rechnungen zufolge um lediglich ca. 1 cm⁻¹, sind also nahezu entartet. Dies steht im Gegensatz zu Dopfers Untersuchungen, in denen er eine Differenz von 12-17 cm⁻¹ ermittelte. Seine MP2-Rechnungen [80, 120] liefern ebenfalls eine signifikante Aufspaltung von $\nu_s(\text{CH}_2)$ und $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ und zeigen darüber hinaus einen sehr geringen Einfluss des in seinen Experimenten stets vorhandenen Liganden (N₂ bzw. Ar) auf die Lage der Übergänge.

Um dies genauer zu untersuchen, wurden von uns Coupled-Cluster-Rechnungen zu den Potentialkurven der symmetrischen und der asymmetrischen CH-Streckschwingungen im Benzenium-Ion durchgeführt. Dabei scheinen die CCSD(T)-Rechnungen die DFT-Ergebnisse mit geringer Aufspaltung zu bestätigen.

Tabelle 26. Vergleich ausgewählter berechneter und experimenteller Schwingungsfrequenzen des Benzenium-Ions **2a**. Wellenzahlen in cm⁻¹, IR-Intensitäten in Klammern in KM/mol.

Schwingungstyp	$\bar{\nu}_{\text{calc}}$ (diese Arbeit)	Experimentell	$\bar{\nu}_{\text{calc}}$ (Literatur)
$\nu(\text{CH})$	3098,8 (1,7)	3110 / 3109 ^a	-
	3096,8 (5,6)	- / 3080 ^a	
	3079,7 (5,1)		
	3078,7 (2,2)		
	3070,6 (0,1)		
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2843,5 (59,6)	2795 / 2792 ^a	2823 ^a
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	2844,2 (24,5)	2810 / 2809 ^a	2835 ^a
Oberton	-	2819 / 2821 ^a	-
$\delta(\text{CC})$ (ring def.)	1590,0 (77,5)	1595 (s) ^c	1582 ^b
$\delta(\text{meta-CH})_{\text{ip}}$	1436,6 (26,0)	1433 ^b , 1445 (ss) ^c	1434 ^b
$\delta(\text{CH}_2)$	1233,0 (111,3)	1228 ^b	1237 ^b

a) [80]; exp. Werte aus Komplexen C₆H₇⁺·Ar bzw. C₆H₇⁺·N₂; Werte aus MP2/6-311G(2df,2pd)-Rechnungen; harmonische Werte wurden mit 0,9426 multipliziert; b) [81]; Werte aus B3LYP/6-311++G(d,p)-Rechnungen; harmonische Werte mit 0,9656 multipliziert; c) [72]; Angaben zur IR-Intensität in Klammern; ss=sehr stark, s=stark;

Das Benzenium-Ion besitzt im Fingerprintbereich eine größere Anzahl intensiver Banden als Benzol (Abbildung 93). Dies deckt sich gut mit den oben angestellten Überlegungen zur Symmetrieänderung und auch mit den experimentellen Befunden von Perkampus und Maitre (Tabelle 26). Aus den Messungen von Perkampus [72] geht nicht klar hervor, wie stark die Anionen mit den Wasserstoffatomen der Arenium-Ionen in Wechselwirkung stehen, da nur der Bereich unterhalb 2000 cm^{-1} , nicht aber der CH-Valenzbereich untersucht wurde. Die Werte der C-C-Gerüstschwingungen stimmen mit anderen Experimenten überein (Tabelle 26), doch der intensive Übergang der CH_2 -Deformationsschwingung bei etwa 1230 cm^{-1} findet sich bei ihm nicht. Letzteres weist darauf hin, dass die Methylengruppe in seinen Komplexen koordinativ beansprucht ist.

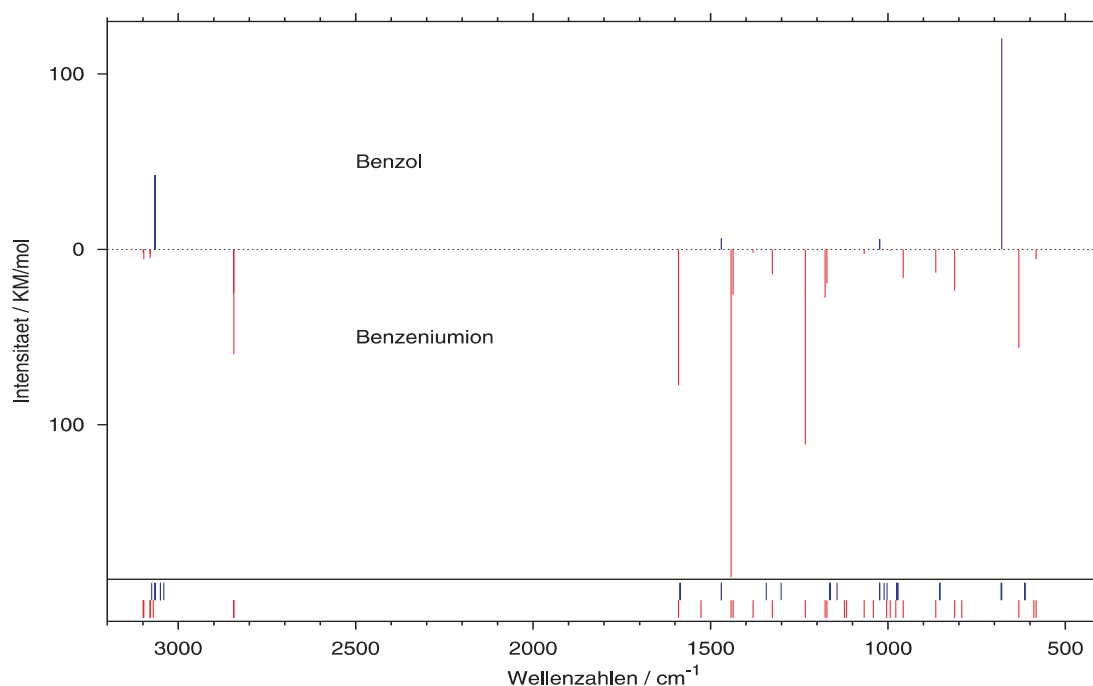


Abbildung 93. Berechnete Infrarotspektren von Benzol **1** (zu positiven Ordinatenwerten abgetragen) und vom Benzenium-Kation **2a** (zu negativen Ordinatenwerten abgetragen). Am unteren Rand die Positionen der Übergänge beider Spezies (gleiche vertikale Abfolge wie darüber).

d) Schwingungsspektren von Toluenum-Ionen

Von alkylierten Arenium-Ionen sind bislang keine Gasphasen-Schwingungsspektren bekannt. Zum Vergleich mit den in dieser Arbeit berechneten Daten werden daher die bereits erwähnten Untersuchungen an Arenium-Salzen von Perkampus [72] und Koptjug [74] herangezogen:

Deren Analysen des Bereichs von $670\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ergaben, dass stets ortho- und para-protoniertes Toluol (zusammen) vermessen wurde, jedoch nie Signale der anderen Toluenum-Ionen aufgenommen wurden. Rechnungen bestätigten, dass die experimentellen Übergänge bei 709 , 742 und 848 cm^{-1} para- und ortho-protoniertem Toluol zugeordnet werden können. Das von den Experimentatoren notierte, aber nicht näher zugeordnete Signal bei 898 cm^{-1}

stammt unseren Rechnungen zufolge ebenfalls von para-Toluenium-Ion und ist kein Hinweis auf ein drittes Toluenium-Isomer.

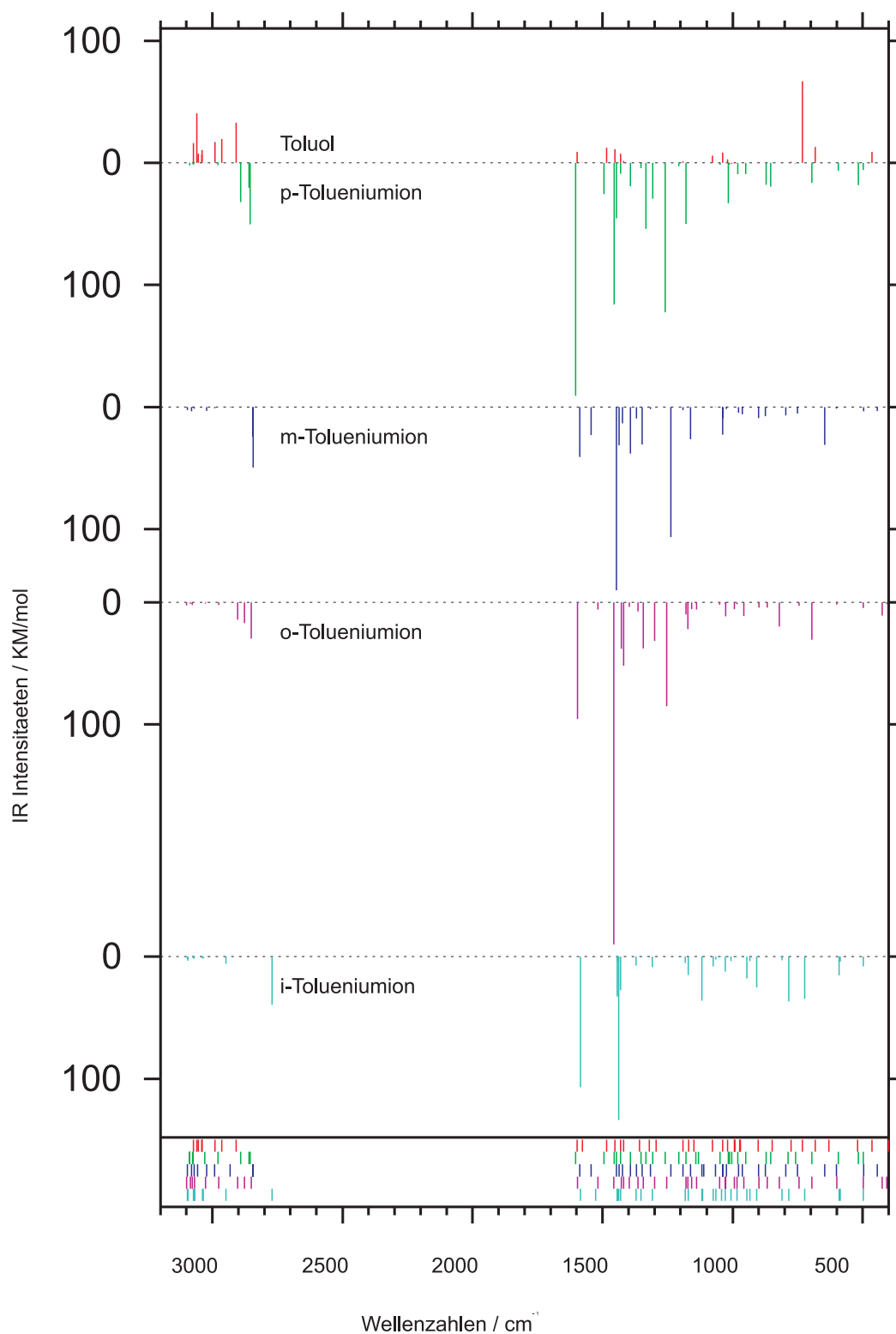


Abbildung 94. Berechnete Infrarotspektren von Toluol und Toluenium- σ -Komplexen. Am unteren Rand die Positionen der Übergänge (gleiche vertikale Abfolge wie darüber).

Als Ergebnis dieser Arbeit liegen erstmalig die berechneten Schwingungsspektren aller vier σ -Komplexe des Toluenum-Ions vor (Abbildung 94). Ein detaillierter Vergleich der Daten des CH-Valenzbereichs (Tabelle 27) mit den Messungen Kopytugs wird nicht durchgeführt, da in den von ihm untersuchten Verbindungen die Methylenwasserstoffe stark mit dem Gegenanion wechselwirken.

Tabelle 27. Berechnete CH-Valenzschwingungen von Toluenum-Ionen. Position der Protonierung hinter Nummer in Klammern. Wellenzahlen in cm^{-1} , dahinter in Klammern IR-Intensitäten in KM/mol .

Schwingungstyp	6a (para)	6d (meta)	6f (ortho)	6h (ipso)
$\nu(\text{CH})$	3088,1 (0,0)	3096,2 (2,3)	3099,5 (2,4)	3096,9 (1,8)
	3086,6 (2,2)	3080,4 (3,5)	3084,8 (1,2)	3094,6 (3,4)
	3074,1 (1,7)	3070,5 (1,4)	3078,3 (2,1)	3073,4 (1,8)
	3073,9 (0,6)	3057,1 (0,1)	3068,4 (0,0)	3070,5 (1,2)
				3069,1 (0,1)
$\nu(\text{CH}_3)$	3028,9 (0,3)	3022,8 (3,0)	3025,9 (0,6)	3038,1 (1,7)
	2978,1 (1,9)	2992,1 (0,9)	2975,5 (2,1)	3035,8 (1,6)
	2891,3 (32,1)	2931,3 (0,6)	2902,8 (14,1)	2948,8 (5,8)
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	2860,2 (20,4)	2845,0 (24,2)	2877,0 (16,8)	-
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2854,3 (50,4)	2843,5 (49,5)	2850,9 (29,5)	-
$\nu(\text{CHCH}_3)$	-	-	-	2770,9 (39,6)

e) Schwingungsspektren von Mesitylenium-Ionen

Auch vom Mesitylenium-Ion liegen bislang keine experimentellen Gasphasen-Spektren, sondern lediglich Untersuchungen an Festkörpern [79] und dünnen Filmen [72] vor, in denen stets eine Koordination mit Nucleophilen aus der Umgebung besteht.

Von uns durchgeführte Berechnungen der Schwingungsspektren der σ -Komplexe **4a** und **4d** zeigen, dass darin die beiden Valenzschwingungen der Methylengruppe gegenüber dem Benzenium- und dem Toluenum-Ion zu größeren Wellenzahlen verschoben sind, aber immer noch unterhalb der Banden der Methylgruppen liegen. Die Aufspaltung ist mit $22,1 \text{ cm}^{-1}$ die größte unter den bisher betrachteten Arenium-Ionen.

Im Fingerprintbereich treten, besonders bei Isomer **4a**, viele intensive Banden auf (Abbildung 95), während die Signalstärken im CH-Valenzbereich durchweg geringer als im unprotonierten Mesitylen sind.

Tabelle 28. Berechnete CH-Valenzschwingungen von Mesitylenium-Ionen. Wellenzahlen in cm^{-1} , dahinter in Klammern IR-Intensitäten in KM/mol .

Schwingungstyp	4a	4d
$\nu(\text{CH})$	3074,2 (0,1)	3042,2 (0,1)
	3072,6 (1,0)	3063,2 (0,0)
		3064,7 (0,6)
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	2898,9 (5,2)	-
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	2876,8 (9,4)	-
$\nu(\text{CHCH}_3)$	-	2760,5 (33,9)

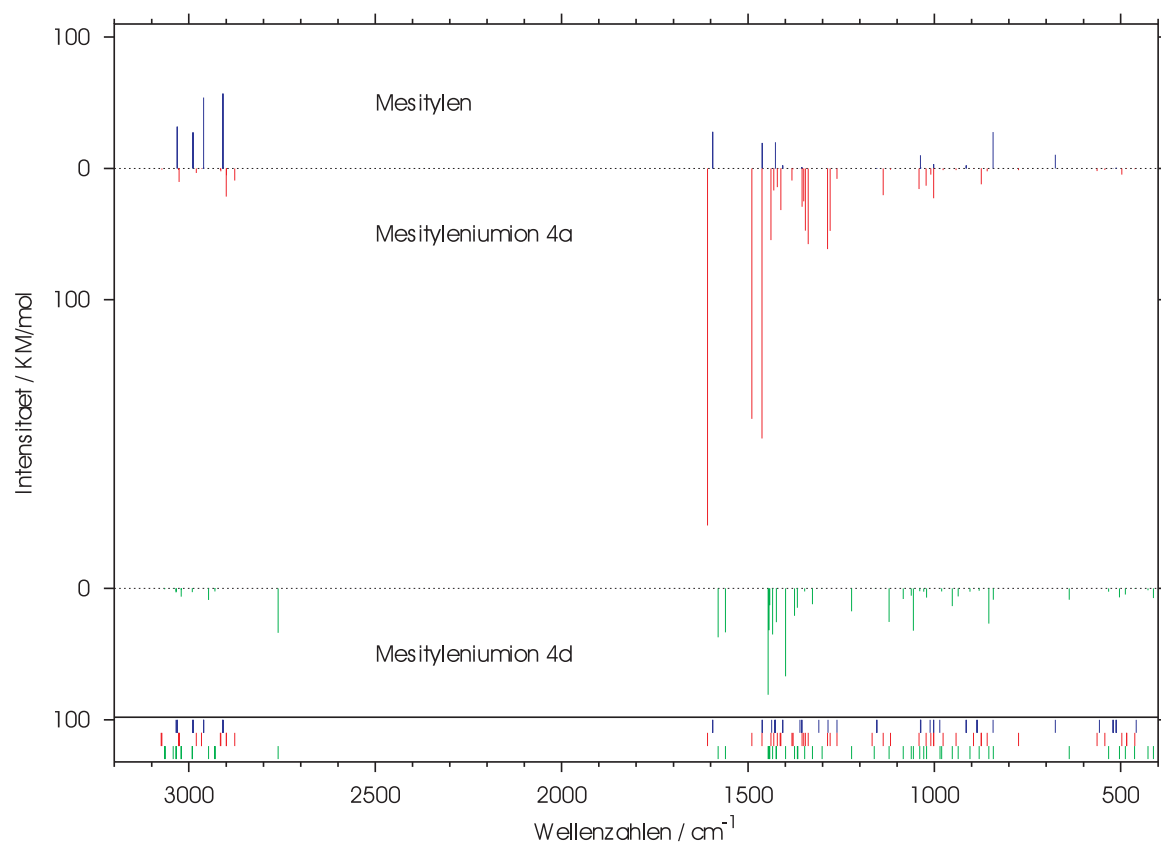


Abbildung 95. Berechnete Infrarotspektren von Mesitylen (zu positiven Ordinatenwerten abgetragen) und der beiden Mesitylenium-Ionen **4a** (Mitte) und **4d** (unten). Am unteren Rand die Positionen der Übergänge (gleiche vertikale Abfolge wie darüber).

IV.2.4 Intramolekulare 1,2-Hydridverschiebungen

a) Hydridverschiebungen im Benzenium-Ion

Aus zahlreichen Untersuchungen an Festkörpern [72], supersauren Lösungen [73, 77] und Gasphasen [121, 122] ist bekannt, dass im Benzenium-Ion schnelle intramolekulare Wasserstoffwanderungen stattfinden. Der experimentelle Wert der Freien Aktivierungsenthalpie von $31 \pm 2,5$ kJ/mol [73, 77] konnte in Rechnungen auf MP2-Niveau [82, 83, 106] gut wiedergegeben werden. Die Energiebarriere dieser Reaktion beträgt ^{13}C -NMR-Experimenten in supersaurer Lösung zufolge etwa 42 ± 4 kJ/mol [74, 77]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Coupled Cluster-Rechnungen ergaben eine Energiebarriere für den 1,2-Hydridshift im Benzenium-Kation **2** von 43,9 kJ/mol.

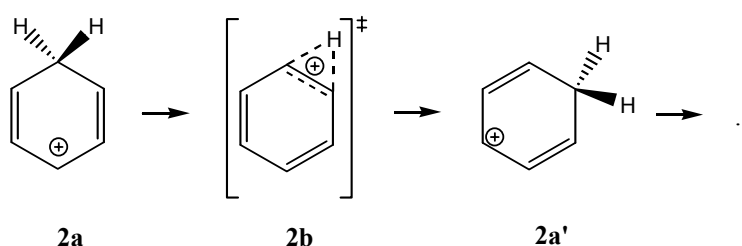


Abbildung 96. 1,2-H-Shifts im Benzenium-Ion.

b) Hydridverschiebungen in Toluenium-Ionen

Die unterschiedliche Basizität von alkylierten und nicht alkylierten Kohlenstoffatomen hat zur Folge, dass 1,2-Hydridshifts im Toluenium-Ion nicht mehr zwischen entarteten Tautomeren verlaufen, wie dies im Benzenium-Ion der Fall ist. Drei unterschiedliche Übergangszustände können zwischen der ipso- und der para-Position durchlaufen werden.

Das komplexere Energieprofil, das den Hydridwanderungen zugrunde liegt, mag eine Ursache dafür sein, dass sehr wenige exakte Daten zur Energetik des intramolekularen Hydridshifts in Toluenium-Ionen, aber auch in anderen methylsubstituierten Benzenium-Ionen bekannt sind.

Ein weiterer Grund ist die Tatsache, dass die Methylsubstitution eine Reihe weiterer (unimolekularer) Isomerisierungswege eröffnet. Beispielsweise finden in Toluenium/ C_7H_8^+ und m-Xylenium/ $\text{C}_8\text{H}_{11}^+$ neben den Hydridshifts auch Umwandlungen des Kohlenstoffgerüsts statt [89]. Methyl-Umlagerungen treten deutlich seltener als Wasserstoff-Wanderungen [89] auf – sie wurden bislang nur in hoch angeregten Alkylarenium-Ionen beobachtet.

Wenn wie vermutet [74, 95] durch Alkylsubstituenten generell die Aktivierungsenergie des Hydridshifts angehoben wird, dann tritt der intramolekulare Transfer in Konkurrenz zu intermolekularen Austauschvorgängen, z. B. mit den Anionen der Supersäure oder unprotonierten Aromaten. Diese Problematik wird in Abschnitt IV.3.4 ausführlicher beleuchtet.

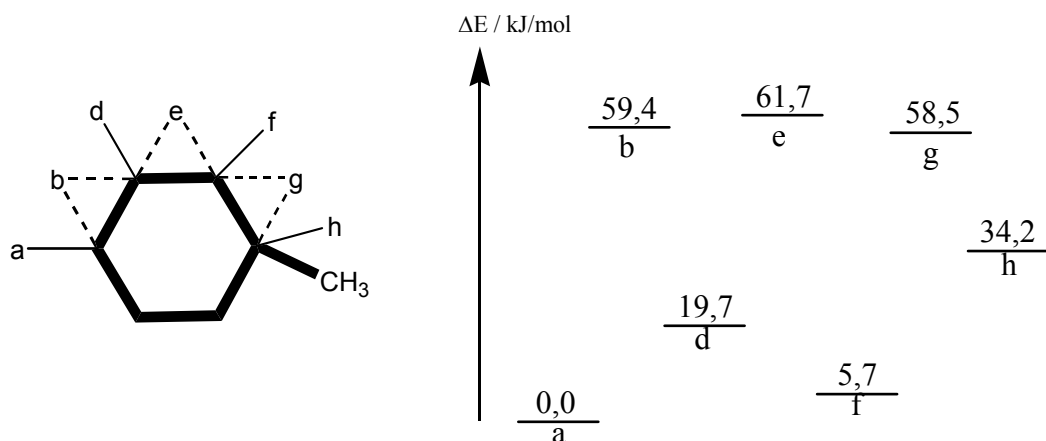


Abbildung 97. Relative Energien $E-E(\mathbf{6a})$ der Toluenum-Ionen $\mathbf{6a}$, $\mathbf{6b}$, $\mathbf{6d} - \mathbf{6h}$. Werte aus CCSD(T)-Rechnungen. Links schematische Angabe der vom Wasserstoffatom durchlaufenen Positionen.

Sieben stationäre Punkte konnten bestimmt werden, die bei einer Folge von 1,2-Hydridshifts im Toluenum-Ion durchlaufen werden. Das resultierende Energieprofil (Abbildung 97) belegt, dass para-protoniertes Toluol ($\mathbf{6a}$) die höchste Aktivierungsbarriere mit einem Wert von 59.4 kJ/mol zu überwinden hat. Das ortho-Isomer ($\mathbf{6f}$) ist von ähnlich hohen Barrieren umgeben. Die Barrieren für den Hydridshift im meta- und im ipso-Tautomer liegen bei etwa 40 bzw. 25 kJ/mol, sind also vergleichbar dem Wert des Benzenium-Ions. Bei Temperaturen, die im Benzenium-Ion (gerade) noch schnelle Wasserstofftransfers über alle Positionen hinweg erlauben, reichern sich im Toluenum-Ion hingegen nur die beiden stabilen Tautomeren an bis schließlich keine Shifts mehr stattfinden können. Dies kann als Erklärung für die Beobachtungen von Olah [73, 109] und Fărcașiu [123, 124] dienen, wonach bei tiefen Temperaturen hauptsächlich para-protonierte Alkylbenzenium-Ionen neben geringen Anteilen der ortho-Form vorliegen.

Tabelle 29. Aktivierungsenergien E_a von 1,2-Hydridshifts in Arenium-Ionen.

Arenium-Ion	Prozess ^a	$E_{a,CCSD(T)}$
Benzenium-Ion	$\mathbf{2a} \rightarrow \mathbf{2b}$	43,9
Toluenum-Ion	$\mathbf{6a}$ (para) $\rightarrow \mathbf{6b}$	59,4
	$\mathbf{6d}$ (meta) $\rightarrow \mathbf{6b}$	39,7
	$\mathbf{6d}$ (meta) $\rightarrow \mathbf{6e}$	38,7
	$\mathbf{6f}$ (ortho) $\rightarrow \mathbf{6e}$	52,7
	$\mathbf{6f}$ (ortho) $\rightarrow \mathbf{6g}$	51,0
	$\mathbf{6h}$ (ipso) $\rightarrow \mathbf{6g}$	23,3
Mesitylenium-Ion	$\mathbf{4a}$ (C(1)) $\rightarrow \mathbf{4b}$	78,5
	$\mathbf{4d}$ (C(2)) $\rightarrow \mathbf{4b}$	21,3

a) in Klammern Position der Protonierung relativ zur Methylgruppe;

c) Hydridverschiebungen in Mesitylenium-Ionen

Aufgrund des symmetrischen Substitutionsmusters liegt in protoniertem Mesitylen nur ein einziger, entarteter Übergangszustand **4b** vor, der die beiden stabilen Strukturen (**4a** und **4d**) voneinander trennt. Die Aktivierungsenergien wurden in Coupled Cluster-Rechnungen zu 78,5 und 21,3 kJ/mol errechnet. Die Wasserstoffwanderung vom Kohlenstoffatom C(2) zu C(1) verläuft demnach über eine etwa dreimal so hohe Barriere wie die Rückreaktion (Abbildung 98).

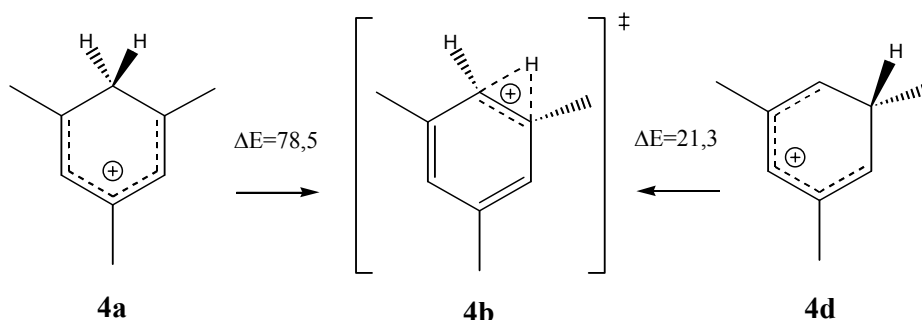


Abbildung 98. 1,2-Hydridshifts im Mesitylenium-Ion (ΔE in kJ/mol)

Bei nicht sehr tiefen Temperaturen kann die niedrigere Barriere bereits überwunden werden, so dass dann nahezu ausschließlich Isomer **4a** vorliegen sollte. Es bedarf hingegen sehr hoher Temperaturen bzw. Energien, um intramolekulare 1,2 H-Shifts zu ermöglichen, bei denen alle Ringatome involviert sind. Dieses Resultat untermauert die Beobachtungen, die in temperaturabhängigen NMR-Experimenten an Mesitylenium-Ionen von Mackor [92] und Korrell [110] gemacht wurden, nach denen bei tiefen Temperaturen (233 K) lediglich das Mesitylenium-Isomer **4a** vorhanden ist, während bei Temperaturerhöhung (323 K) die Spektren der Produkte intermolekularer Wechselwirkung auftreten. In keinem Fall konnten Signale von **4d** aufgenommen werden.

IV.3 Arenium-Aromat-Komplexe

Unter den experimentellen Bedingungen der organischen Synthese ist das Solvens dafür verantwortlich, dass die elektrophile Aromatensubstitution keine Ein-Schritt-Reaktion wie in der Gasphase ist [125], sondern über intermediäre σ - und π -Komplexe verläuft und durch einen Additions-Eliminations-Mechanismus zu beschreiben ist. Die Existenz eines C-H- π -gebundenen Ionen-Neutral-Komplexes aus Arenium-Ion und Aromat kann als erster Schritt der Mikrosolvatation eines Arenium-Kations aufgefasst werden.

IV.3.1 Strukturen und Wechselwirkungsenergien

a) Benzenium-Benzol-Komplexe

Die Struktur eines Benzenium-Benzol-Komplexes **7a** (Abbildung 99) konnte erstmals theoretisch ermittelt und dessen Bindungsenergie sowie weitere Eigenschaften bestimmt werden. Die Methylengruppe weist zwei unterschiedlich lange C-H-Bindungen von 113 und 110 pm auf, von denen die längere auf das π -System des unprotonierten Aromaten ausgerichtet ist. Das Wasserstoffatom dieser Bindung liegt in einer Spiegelebene des Aromaten, die zwei C-C-Bindungen durchschneidet. Es besitzt zu je zwei Benzol-Kohlenstoffatomen einen etwa gleichen Abstand (247, 289 und 325 pm), was einem Koordinationstyp zwischen η^2 und η^4 entspricht. Der Komplex besitzt lediglich C_1 -Symmetrie.

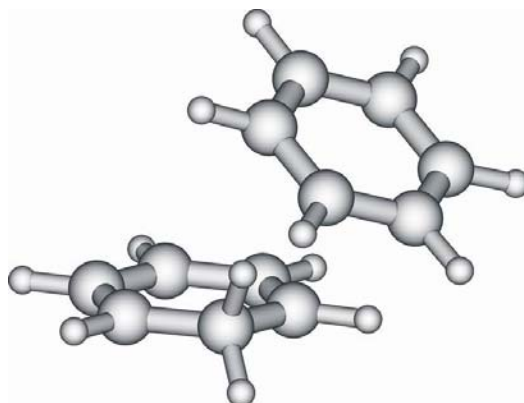


Abbildung 99. Struktur (links) des Benzenium-Benzol-Komplexes **7a**.

Die von uns berechnete Bindungsenthalpie von 47,0 kJ/mol stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert von Meot-Ner [94] überein. Bei Verwendung einer kleineren Basis im Coupled Cluster-Teil der Rechnung wird die Bindungsstärke etwas unterschätzt (Tabelle 30).

Tabelle 30. Berechnete und experimentelle^a Bindungsenthalpien von Arenium-Aren-Komplexen.

Verbindung	Prozess	ΔH^b	ΔH	ΔH_{exp}
Benzenium-Benzol:	1 + 2a \rightarrow 7a	-39,2	-47,0	-46,0 (6,3)
Mesitylenium-Mesitylen:	3 + 4a \rightarrow 8a	-41,1	(-48,9) ^c	-51,9 (4,6)
	3 + 4a \rightarrow 9a	-43,5	(-51,3) ^c	-
	3 + 4d \rightarrow 9d	-51,2	(-59,0) ^c	-

a) [94], Fehler in Klammern; b) CCSD(T)/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31++G(d,p); c) Wert der vorhergehenden Spalte korrigiert um Differenz (-7,8 kJ/mol) aus Rechnung zu Benzenium-Benzol.

b) Mesitylenium-Mesitylen-Komplexe

Röntgenstrukturdaten

Die von Frank et. al. [79, 110] durchgeführte Röntgenstrukturanalyse an Kristallen (**I**), die aus einer 2:1:1-Mischung von Mesitylen, AlCl_3 und HCl entstanden waren (Abbildung 100), ergab bei tiefer Temperatur Stapel aus Mesitylenringen und Mesitylenium-Ionen. Neutralmoleküle und Kationen wechseln sich innerhalb der Stapel ab und sind jeweils leicht gegeneinander verschoben. Die AlCl_4 -Gegenanionen besitzen nahezu ideale T_d -Symmetrie und liegen sehr schwach koordiniert in den Zwischenräumen der Ringstapel.

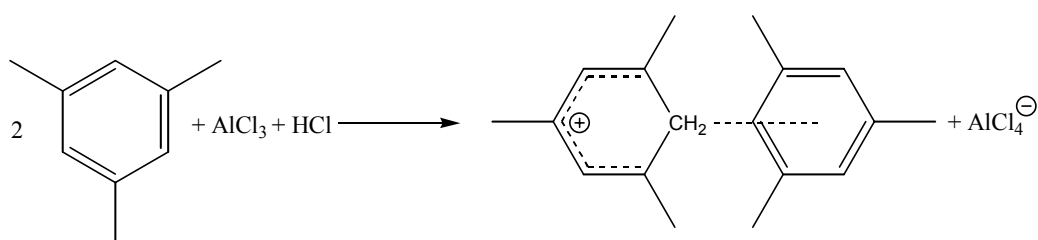


Abbildung 100. Bildungsreaktion der Mesitylenium-Mesitylen- AlCl_4 -Verbindung **I**, von der eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt.

Aus einer genauen Beschreibung der Einheitszelle dieses Kristalls geht hervor, dass zwei unabhängige Mesitylen-Mesitylenium-Tetrachloroaluminat-Untereinheiten (**Ia**, **Ib**) vorliegen.

In beiden Untereinheiten ist einer der „Solvens“-Aromaten um etwa 20 pm näher am Mesitylenium-Ion als der auf der gegenüber liegenden Seite befindliche. Die C-H-Bindung der Methylengruppe, die dem enger benachbarten Aromaten zugewandt ist, erscheint signifikant länger als die andere. Hinzu kommt eine messbare Auslenkung des Methylen-Kohlenstoffs aus der Ebene der anderen Ringatome in Richtung des nächstliegenden Aromaten. Besonders diese Asymmetrie der Methyleinheit lässt auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen einem protonierten und einem unprotonierten Mesitylenium-Ion schließen.

Untereinheit **Ia** weist, abgesehen von einer leichten Rotation der Aromaten um ihre lokale C_3 -Achse, nahezu C_s -Symmetrie auf. Der einem Aromaten am nächsten liegende Methylenwasserstoff zeigt eine η^{2-4} -artige Koordination an das π -System. Die Methylen-C-H-Bindungslängenunterschiede betragen 3,8 pm (allerdings experimenteller Fehler: 4,0 pm) bei

einer out-of-plane-Auslenkung des Kohlenstoffs von 2,2 (1,2) pm. In der weniger symmetrischen Untereinheit **Ib** sind die Ringe stärker gegeneinander verdreht und gekippt. In diesem Fall zeigt das in die C-H- π -Wechselwirkung involvierte H-Atom ein Koordinationsmuster von etwa η^{2-6} . Die Methylengruppe weist Unterschiede in den C-H-Bindungslängen von 7,7 (3,5) pm bei einer out-of-plane-Auslenkung des Kohlenstoffs von 6,0 (1,2) pm auf.

Der Abstand eines 6π -Systems scheint direkten Einfluss auf die Länge der C-H-Bindung einer Methylengruppe zu haben. Inwieweit die Asymmetrie der CH_2 -Gruppe und die Auslenkung der Kohlenstoffatome durch die intermolekularen Wechselwirkungen hervorgerufen werden, wird in Abschnitt c) näher untersucht.

Rechnerisch optimierte Strukturen

Die Suche nach stabilen Konformationen von Mesitylenium-Mesitylen-Komplexen gestaltete sich aufgrund des sterischen Bedarfs der sechs Methylgruppen deutlich aufwändiger als im Fall des Benzenium-Benzol-Komplexes. Dennoch konnten drei Strukturen ermittelt werden, die zu lokalen Energieminima gehören. In der Verbindung mit der niedrigsten Gesamtenergie, **9a**, sind die Ringe so angeordnet, dass die Methylgruppen jeweils einer CH- bzw. CH_2 -Einheit des Nachbarringes am nächsten kommen (Abbildung 101). Eine 60° -Drehung eines Mesitylen-Ringes überführt den Komplex zum nur 2,3 kJ/mol energiereicheren Rotamer **8a** (Abbildung 101). Bindet ein neutraler Aromat an das energetisch ungünstigere der beiden Mesitylenium-Ionen (**4d**), so erhält man Verbindung **9d** (Abbildung 102). Diese ist um 54,0 kJ/mol energiereicher als **9a**. Alle drei genannten Strukturen besitzen C_s -Symmetrie.

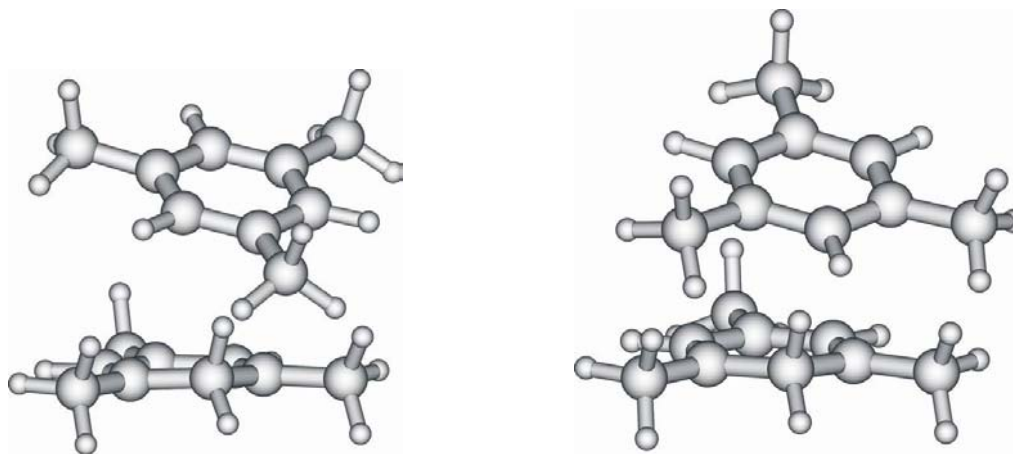


Abbildung 101. Strukturen der beiden günstigsten Mesitylenium-Mesitylen-Komplexe **8a** (rechts) und **9a** (links).

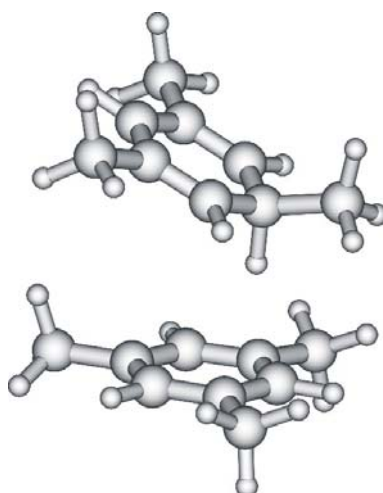


Abbildung 102. In Verbindung **9d** ist das ungünstigere Mesitylenium-Ion **4d** an Mesitylen gebunden.

Die auf dem Niveau CCSD(T)/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31++G(d,p) erhaltene Bindungsenergie des günstigsten Komplexes **9a** beträgt -43,5 kJ/mol (Tabelle 30). Beschränkungen in den uns zur Verfügung stehenden Computern verhinderten die Verwendung der sonst üblichen, größeren Basis 6-31++G(d,p) im Coupled Cluster-Teil der Energieberechnung. Überträgt man aber das im Benzenium-Benzol-Komplex **7a** ermittelte Basissatz-Defizit von 7,74 kJ/mol auf Verbindung **9a**, so ergibt sich ein Wert von -51,3 kJ/mol, was wiederum sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt (Tabelle 30).

Parallele Anordnung der Ringebenen

Die Anordnung der Ringe in dem nur gering energiereicheren Rotamer **8a** ist derjenigen der Kristallstruktur (**I**) sehr ähnlich, sieht man davon ab, dass die Ringebenen dort, vermutlich aus Gründen der besseren Kristallpackung, parallel zueinander liegen. Aus Kristallstrukturen von Aromaten ist generell bekannt, dass die Ringebenen sich im Kristallverband zu parallelen Stapeln anordnen, wenn nicht spezielle Substituenten oder sehr große Gegenanionen [78] eine andere Formation bedingen. In den berechneten, isolierten Komplexen **8a**, **9a** und **9d** hingegen fehlen derartige Festkörpereffekte natürlich.

Erzwingt man eine parallele Anordnung der Ebenen des Aromaten und derjenigen durch die fünf konjugierten C-Atome des Kations unter Erhalt der Spiegelsymmetrie, so werden Energien von 2,7 (**7a** → **7p**) und 7,4 kJ/mol (**8a** → **8p**) benötigt. Zur Untersuchung des Mesitylenium-Mesitylen-Komplexes **8p** gingen wir dabei von Verbindung **8a** aus. Wir vermuten, dass die Abstoßung der Methylgruppen die Ursache für den leicht erhöhten Wert in Verbindung **8p** gegenüber **7p** darstellt und auch den größeren Ebenenabstand (385 pm in **8p**, 355 in **7p**) bewirkt.

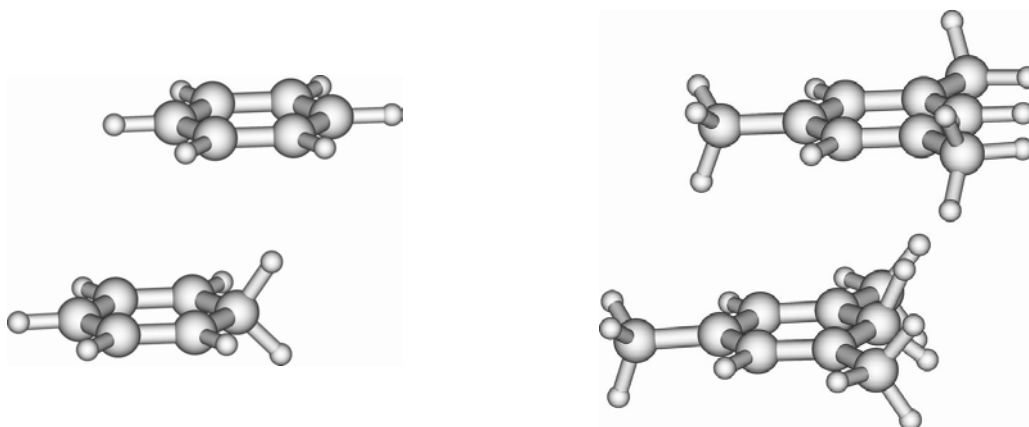


Abbildung 103. Benzenium-Benzol- (**7p**, links) und Mesitylenium-Mesitylen- (**8p**, rechts) Komplexe mit (erzwungener) paralleler Anordnung der π -Systeme.

c) Strukturelle Auswirkungen der C-H- π - Wechselwirkung

Die mittels Röntgenstrukturanalysen beobachteten Benzenium- [78] und Mesitylenium-Ionen [79, 110] weisen im Festkörper geringere Symmetrie als die rechnerisch ermittelten Strukturen auf. In Reeds Untersuchung kann die Wechselwirkung mit den Halogenid-Anionen dafür verantwortlich gemacht werden, da in allen von ihm gemessenen Strukturen eine Auslenkung des protonierten Kohlenstoffatoms in Richtung auf ein benachbartes Br-Atom vorliegt [78]. In den von Frank untersuchten Kristallen hingegen schließt die Position der Tetrachloroaluminat-Anionen eine direkte Wechselwirkung mit der Methylengruppe des Arenium-Ions aus. Dennoch liegen eine Ringverzerrung und eine deutliche Auslenkung des Methylen-Kohlenstoffatoms vor. Außerdem ist die dem nächstliegenden Aromaten zugewandte C-H-Bindung gegenüber der anderen um rund 4-8 pm verlängert.

Da diese Bindungslängendifferenz in der gleichen Größenordnung wie die experimentelle Genauigkeit liegt, erschien es geboten, eine theoretische Untersuchung mit dem Ziel durchzuführen, intermolekulare und intramolekulare Ursachen für die Asymmetrie der Methylengruppe zu separieren.

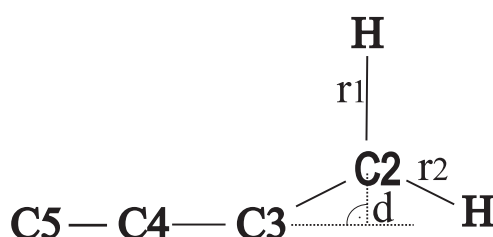


Abbildung 104. C-H-Bindungslängen r_1 und r_2 und Auslenkung d des Methylen-Kohlenstoffs C(2) aus der Ebene („out-of-plane“) der fünf anderen Ringatome.

Intramolekulare Einflüsse

Im ersten Schritt wurden die Auswirkungen einer out-of-plane-Auslenkung des Methylen-Kohlenstoffs C(2) (Abbildung 104) auf die Energie und Geometrie eines isolierten Arenium-Kations untersucht. Durch die Wahl geeigneter innerer Koordinaten konnte in allen Rechnungen C_s -Symmetrie beibehalten werden. Im Verlaufe so genannter „partieller Geometrie-optimierungen“ wurde nur die Auslenkung d des Atoms C(2) bei bestimmten Werten festgehalten, während alle anderen Koordinaten optimale Werte einnehmen konnten. Um den Einfluss der Methode auf Energie und Geometrie zu erfassen, wurden B3LYP-, MP2- und CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt.

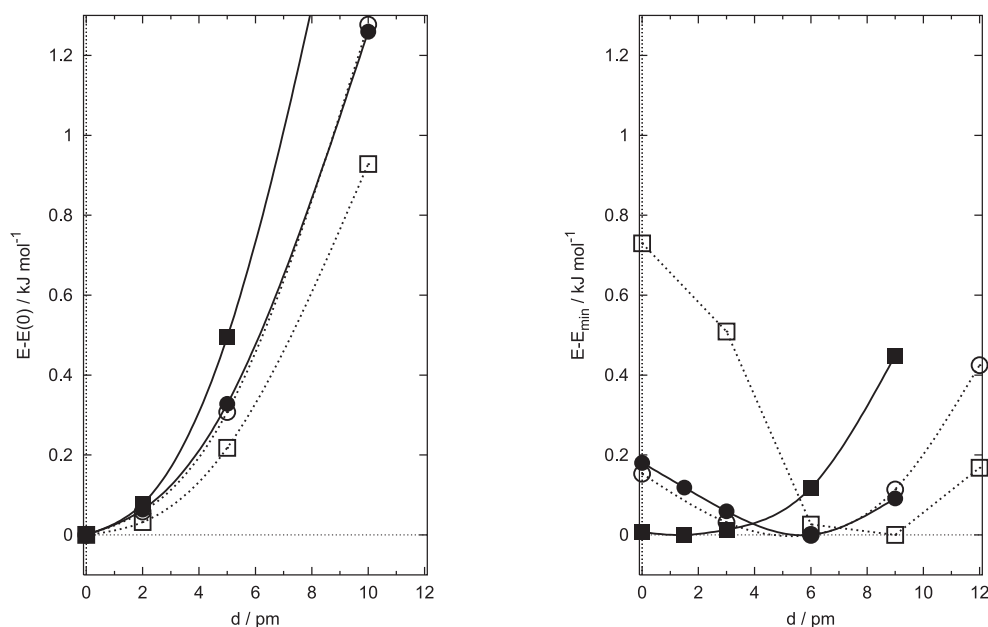


Abbildung 105. Energieverlauf der out-of-plane-Auslenkung d von C(2) im Benzenium-Ion **2a** (links) und im Mesitylenium-Ion **4a** (rechts). Rechenmethoden: B3LYP (■), MP2 (□), CCSD(T)//B3LYP (●) und CCSD(T)//MP2 (○). Der Basissatz 6-31++G(d,p) wurde in allen Rechnungen verwendet.

Alle Potentialkurven besitzen einen sehr flachen Verlauf (Abbildung 105). Die C_{2v} -symmetrische Struktur mit ebenem Ring stellt das Energieminimum des Benzenium-Ions dar. Der Grundzustand des Mesitylenium-Ions hingegen weist einen nicht-planaren Sechsring auf, in dem das Kohlenstoffatom C(2) um 1,5 pm (B3LYP zufolge) und 9 pm (MP2) aus der besten Ebene durch die anderen fünf Ringatome ausgelenkt ist. Die Barriere zwischen den beiden äquivalenten Minima beträgt lediglich 0,01 (B3LYP) und 0,75 kJ/mol (MP2). Beide Rechenmethoden liefern sehr ähnliche Strukturen, die nur in den Positionen der Methylwasserstoffe etwas voneinander abweichen. Daher unterscheiden sich die Potentialkurven der Coupled Cluster-Rechnungen unter Verwendung der B3LYP- und MP2-Strukturen sehr wenig. Während die C(2)-Auslenkung im Minimum mit 6 pm näher am Wert der MP2-Rechnung liegt, spricht die Energiebarriere von 0,2 kJ/mol eher für die B3LYP-Rechnungen.

Out-of-plane-Bewegung und asymmetrische C-H-Streckung der CH₂-Gruppe

Um den Einfluss einer auf ein Methylen-Wasserstoffatom wirkenden Kraft zu untersuchen, wurde die eben beschriebene Vorgehensweise auf Arenium-Aren-Komplexe angewendet, in denen die Ebenen der π -Systeme in paralleler Anordnung fixiert wurden (Abbildung 103). Aus einer Abtragung der Differenz der Methylen-C-H-Bindungslängen gegen die out-of-plane-Auslenkung des Methylen-Kohlenstoffs kann ein nahezu linearer Zusammenhang sowohl in isolierten Arenium-Ionen als auch in Arenium-Aren-Komplexen abgeleitet werden (Abbildung 106).

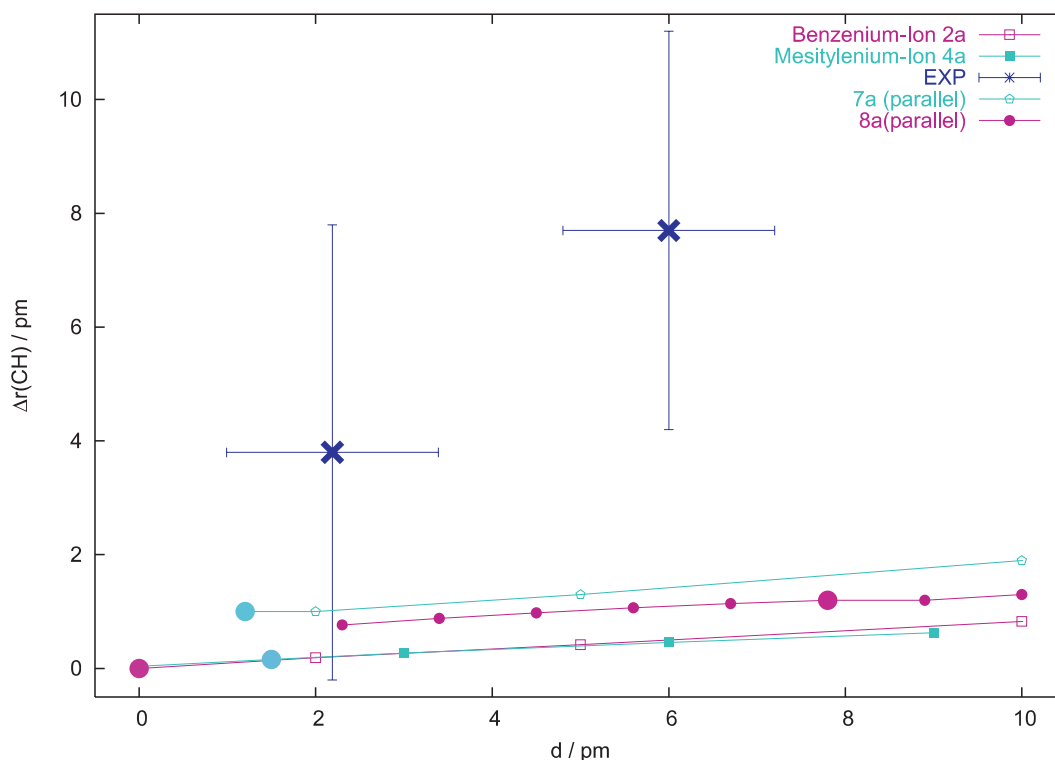


Abbildung 106. Abhängigkeit der C(2)-H-Bindungslängendifferenz $\Delta r(\text{CH})$ von der out-of-plane-Auslenkung d von C(2) in Arenium-Ionen und Arenium-Aren-Komplexen. Die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen sind dargestellt. Zu Energieminima gehörende Punkte sind durch ein „•“ gekennzeichnet, experimentelle Werte [79] mit „x“.

Die Verschiebung der Minima beim Übergang zu den Komplexen zeigt deutlich den Einfluss, den die C-H- π -Wechselwirkung auf den Aromaten ausübt. Im Fall des Mesitylenium-Mesitylen-Komplexes erhöht sich die Bindungslängendifferenz beträchtlich von 1,5 in **4a** auf etwa 8 pm in **8p**. Im Benzenium-Benzol-Komplex **7p** bewirkt überhaupt erst die Nachbarschaft des Aromaten eine Asymmetrie der CH₂-Gruppe - das Benzenium-Ion **2a** alleine besitzt C_{2v}-Symmetrie. Man kann in beiden Fällen erkennen, dass der benachbarte Aromat als Base wirkt und die ihm zugewandte C-H-Bindung verlängert.

Obwohl die (unter den oben geschilderten Nebenbedingungen) optimierte Struktur von Verbindung **8p** in den Geometrieparametern der Methylengruppe ($d=7,8$ pm, $\Delta r(\text{CH})=1,2$ pm) nur qualitativ mit den experimentell beobachteten Werten (Teilstruktur **1a**: $d = 2,2(1,2)$ pm, $\Delta r_{\text{CH}} = 3,8(4,0)$ pm, **1b**: $d = 6,0(1,2)$ pm, $\Delta r_{\text{CH}} = 7,7(3,5)$ pm) übereinstimmt, konnte dennoch

der Einfluss der C-H- π -Wechselwirkung auf die Methylen-Geometrie gezeigt werden. Es ist vorstellbar, dass die Berücksichtigung eines weiteren Nachbar-Aromaten und die Variation der Ringebenenabstände zu Werten führen könnten, die näher am Experiment liegen.

Es muss außerdem angemerkt werden, dass recht geringe Energiebeträge nötig sind, um die Unterschiede zwischen den beobachteten Röntgenstruktur-Werten und den rechnerisch ermittelten Geometrien zu erzielen. Die Energiedifferenzen (B3LYP) zwischen der berechneten Struktur **8p** und der experimentellen Struktur liegen in der Größenordnung von nur 1 kJ/mol (Abbildung 107).

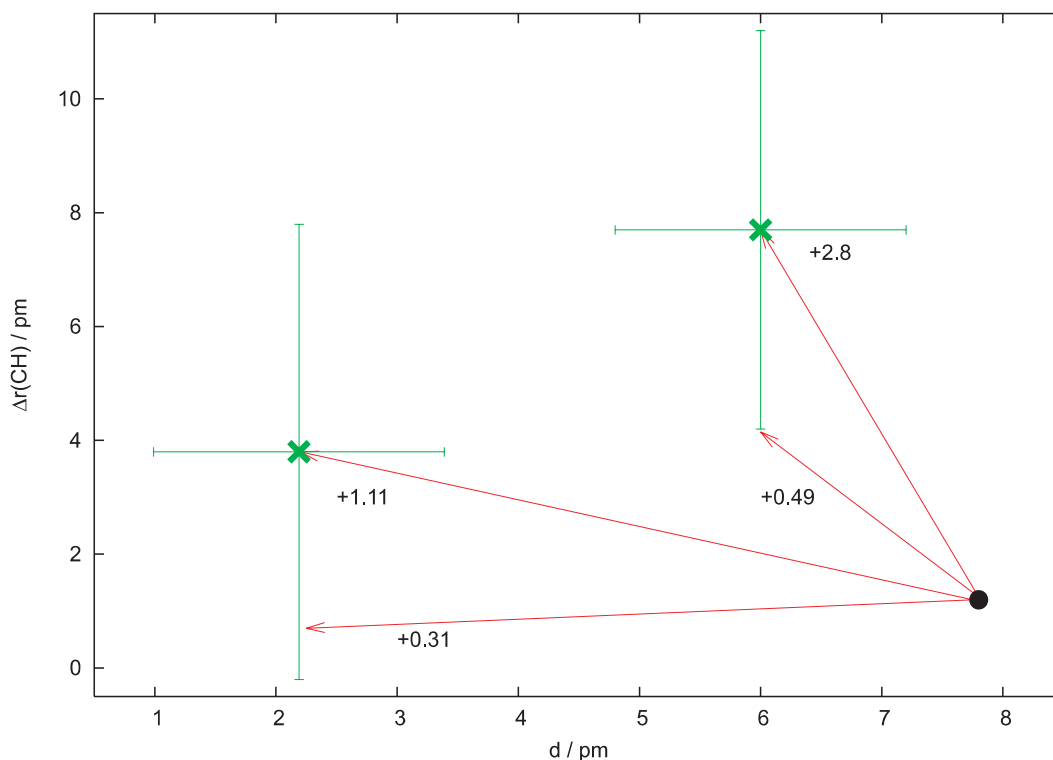


Abbildung 107. Energiedifferenzen (kJ/mol) zwischen optimierten Strukturen von **8p** (•) und Strukturen innerhalb des Bereichs der experimentellen Werte (x). Werte aus B3LYP/6-31++G(d,p)-Rechnungen.

Im Benzenium-Ion spiegelt sich die Korrelation zwischen der asymmetrischen Streckbewegung (v_{as}) und der Auslenkung des Kohlenstoffatoms (v_{oop}) auch in der Kraftkonstanten-Matrix in Form einer großen Kopplungskonstanten zwischen v_{as} und v_{oop} wider. Nachdem wir entsprechende Paare von Schwingungsmoden linear kombinierten und die Matrix anschließend in Blockdiagonalform brachten, ergab sich ein Wert von 0,352 mDyne/Å für das Matrixelement $F_{as,oop}$. Dies ist einer der größten Außerdiagonalelemente überhaupt und sogar größer als $F_{oop,oop}$ (0,291 mDyne/Å). Dies bestätigt, dass die Verlängerung einer C-H-Bindung, die gleichzeitige Verkürzung der anderen und die out-of-plane-Auslenkung des Kohlenstoffs gekoppelte Prozesse sind, die den Verlauf der Deprotonierung der CH_2 -Gruppe begleiten.

IV.3.2 Schwingungsspektren

a) Schwingungsspektrum des Benzenium-Benzol-Komplexes

Eine Gegenüberstellung der Schwingungsspektren eines Arenium-Aren-Komplexes und seiner beiden isolierten Komponenten erlaubt es, Rückschlüsse auf die strukturellen Veränderungen zu ziehen, die durch C-H- π -Wechselwirkung im Komplex entstehen. Am deutlichsten spiegeln sich diese im Bereich oberhalb 2600 cm^{-1} wider, da die zwischenmolekularen Wechselwirkungen direkten Einfluss auf die C-H-Valenzschwingungen haben.

Im von uns berechneten Schwingungsspektrum des Benzenium-Benzol-Komplexes (**7a**) fällt zunächst auf, dass die nahezu entarteten Frequenzen der Arenium-Methylengruppe beim Übergang zum Komplex deutlich aufspalten (Abbildung 108, oben). Die auf das π -System weisende aliphatische Bindung ist im Komplex geschwächt, was mit einer um 237 cm^{-1} verringerten Wellenzahl einhergeht. Die dem Benzol abgewandte C-H-Bindung wird leicht gestärkt, was sich in einer um 56 cm^{-1} erhöhten Wellenzahl ausdrückt (Abbildung 108). Ebenfalls zu beobachten ist die Veränderung der Infrarotintensitäten im CH-Valenzbereich beim Übergang zum Komplex.

Im Bereich unterhalb 1700 cm^{-1} sind nur geringfügige Unterschiede zwischen den Signalmustern des Komplexes und der isolierten Ringe zu erkennen (Abbildung 108, unten).

*Tabelle 31. Ausgewählte (Wellenzahlen $> 2500\text{ cm}^{-1}$), berechnete Valenzschwingungen von Benzol **1**, vom Benzenium-Kation **2a** und vom Benzol-Benzenium-Komplex **7a**. Wellenzahlen in cm^{-1} , dahinter in Klammern IR-Intensitäten in KM/mol und Angabe „e“ bei Entartung.*

Schwingungstyp	1	2a	7a
$\nu(\text{CH})$		3098,8 (1,7)	3101,98 (1,0)
		3096,8 (5,6)	3096,30 (1,7)
		3079,7 (5,1)	3090,36 (0,9)
		3078,7 (2,2)	3082,90 (2,1)
	3074,7 (0,0)		3078,45 (1,2)
		3070,6 (0,1)	3076,36 (7,9)
	3065,2 (42,4; e)		3073,85 (8,4)
			3070,48 (0,8)
	3050,2 (0,0; e)		3063,61 (0,0)
			3061,39 (0,0)
	3040,5 (0,0)		3054,15 (0,1)
$\nu(\text{CH}_2)$	-	2844,2 (24,5)	2606,9 (910,3)
		2843,5 (59,6)	2899,5 (22,7)

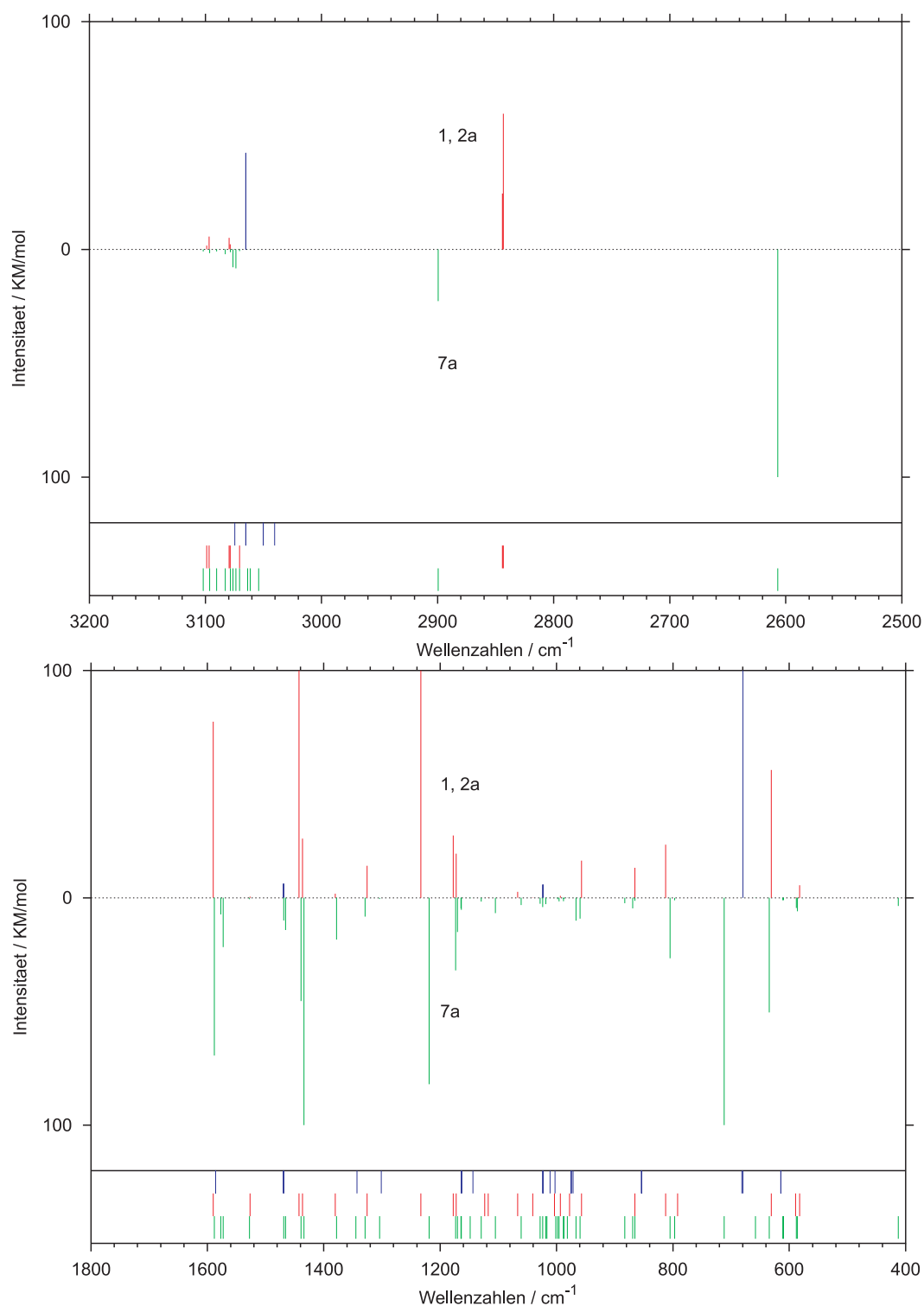


Abbildung 108. Berechnete Infrarotspektren des Benzols (**1**), des Benzenium-Ions (**2a**) und des Benzenium-Benzol-Komplexes **7a**. Am unteren Rand die Positionen der Übergänge (von oben nach unten: Benzol, Benzenium-Ion, Komplex). Bei Signalen mit IR-Intensitäten größer 100 ist der Wert 100 abgetragen.

b) Schwingungsspektren von Mesitylenium-Mesitylen-Komplexen

Allgemeines

In experimentellen Infrarotspektren von cyclischen Verbindungen mit Methylen- und Methylgruppen, wie z.B. Cyclohexan, Cyclopentadien, 1,4-Cyclohexadien und Hexamethylbenzol lassen sich die beiden Signale der CH₂-Gruppe oft nur schwer von den übrigen Signalen im C-H-Valenzbereich abgrenzen [126].

Auch in den von uns berechneten Mesitylenium-Mesitylen-Komplexen **8a** und **9a** erhöht sich die Wellenzahl der Valenzschwingung der nicht direkt in die C-H- π -Bindung involvierten C-H-Bindung um ca. 12 cm⁻¹ gegenüber dem Mesitylenium-Ion und fällt damit in den Bereich der Signale der Methylgruppen (Tabelle 31).

Tabelle 32. Ausgewählte (Wellenzahlen > 2500 cm⁻¹), berechnete Valenzschwingungen von Mesitylen 3, vom Mesitylenium-Kation 4a und von den beiden Mesitylenium-Mesitylen-Komplexen 8a und 9a. In Klammern IR-Intensitäten; in geschweiften Klammern Anzahl der Signale.

Schwingungstyp	3	4a	8a	9a
$\nu(\text{CH})$	3032-2989 {3}	3074-3073 {2}	3071-3037 {5}	3071-3034 {5}
$\nu(\text{CH}_3)$	3034-2909 {9}	3028-2999 {9}	3024-2904 {18}	3023-2903 {18}
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	-	2899,7 (21,4)	2911,8 (6,2)	2912,0 (6,3)
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	-	2876,8 (9,4)	2789,3(221,9)	2762,4(365,9)

Das Signal der dem Aromaten zugewandten Methylenbindung hingegen erfährt eine Rotverschiebung um 77 bzw. 114 cm⁻¹. Dieses markante Signal kann bei der Deutung experimenteller IR-Spektren als Indikator für einen Mesitylenium-Mesitylen-Komplex dienen [79].

Die Koordination eines Mesitylenium-Kations an Mesitylen führt darüber hinaus, wie aus Vergleichsverbindungen bekannt [126], zu einer Intensitätsabnahme im C-H-Valenzschwingungsbereich, hat aber nur sehr geringe Auswirkungen auf das Signalmuster im Bereich unterhalb 2000 cm⁻¹ (Abbildung 110).

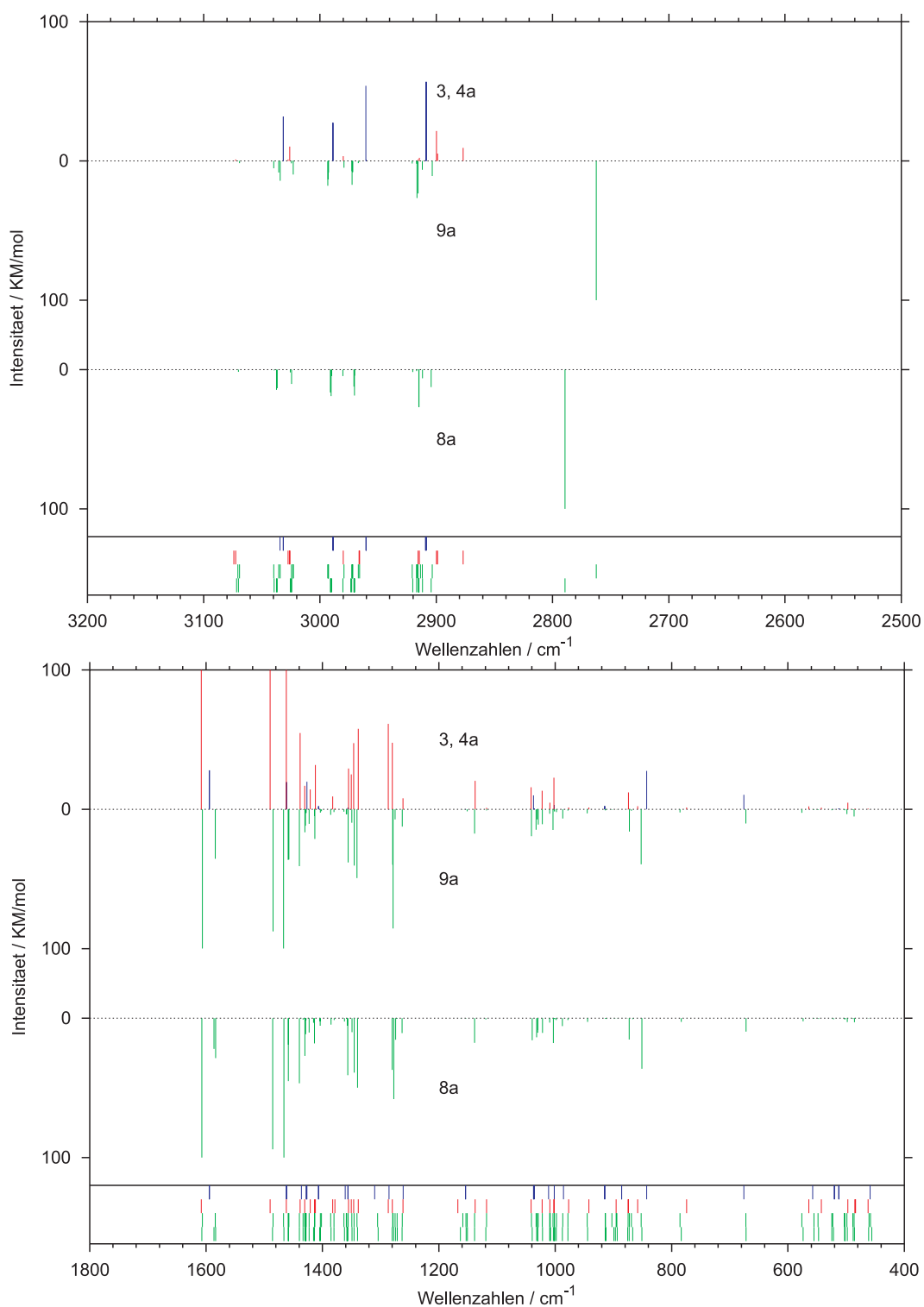


Abbildung 109. Berechnete Infrarotspektren von Mesitylen (**3**), dem Mesitylenium-Ion (**4a**) und den Mesitylenium-Mesitylen-Komplexen **8a** und **9a**. Am unteren Rand die Positionen der Übergänge (von oben nach unten: Mesitylen, Mesitylenium-Ion, Komplex **9a**, Komplex **8a**). Bei Signalen mit IR-Intensitäten größer 100 ist der Wert 100 abgetragen.

Isomere Mesitylenium-Mesitylen-Komplexe

Im Schwingungsspektrum des Komplexes (**9d**), der aus Mesitylen und dem energetisch ungünstigeren Mesitylenium-Ion **4d** aufgebaut ist, ist besonders auffällig, dass die Bande der C_{tert}-H-Valenzschwingung von 2760,5 cm⁻¹ im Komplex um mehr als 245 cm⁻¹ rotverschoben ist (Abbildung 110 und Tabelle 33). Das Signalmuster der restlichen Signale unterscheidet sich dagegen nur wenig von dem der isolierten Ringe.

Tabelle 33. Ausgewählte (Wellenzahlen > 2500 cm⁻¹), berechnete Valenzschwingungen von Mesitylen **3**, vom Mesitylenium-Kation **4d** und von Mesitylenium-Mesitylen-Komplex **9d**. In Klammern IR-Intensitäten; in geschweiften Klammern Anzahl der Signale.

Schwingungstyp	3	4d	9d
v(CH)	3032-2989 {3}	3065-3042 {3}	3065-3039 {6}
v(CH ₃)	3034-2909 {9}	3034-2930 {9}	3027-2905 {18}
v(C _{tert} H)	-	2760,5 (33,9)	2514,3 (1071,3)

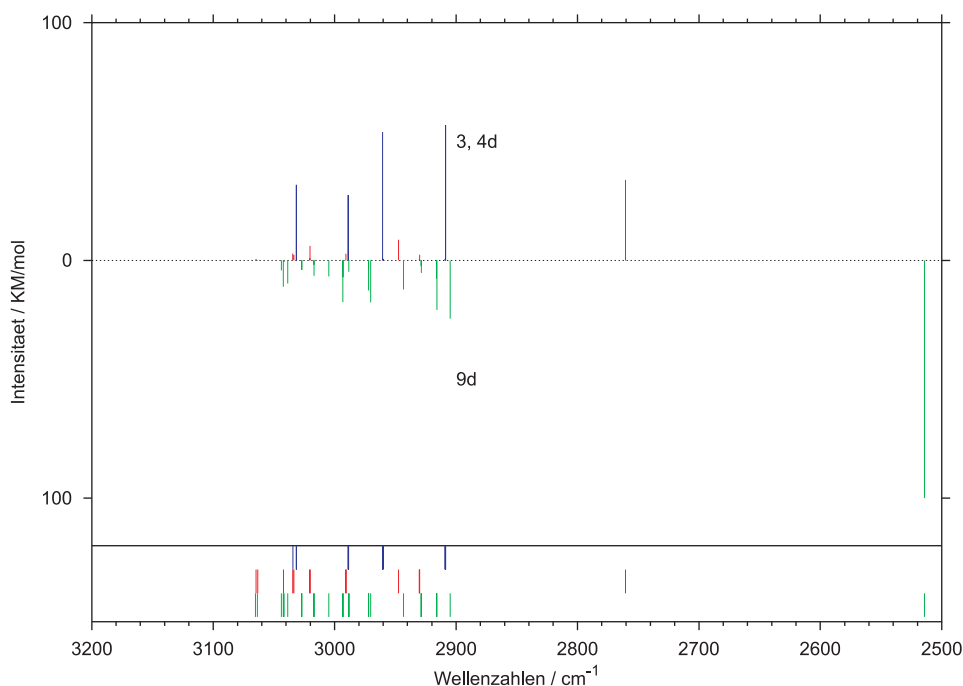


Abbildung 110. Berechnete Infrarotspektren von Mesitylen (**3**), dem Mesitylenium-Ion **4d** und dem Mesitylenium-Mesitylen-Komplex **9d**. Am unteren Rand die Positionen der Übergänge (von oben nach unten: Mesitylen, Mesitylenium-Ion, Komplex). Bei Signalen mit IR-Intensitäten größer 100 ist der Wert 100 abgetragen.

IV.3.3 Bindungsverhältnisse

Anders als im Benzol-Dimeren, in dem fast ausschließlich Dispersionskräfte für den Zusammenhalt der Aromaten sorgen [127, 128], führen in den hier betrachteten Ionen-Neutral-Komplexen elektrostatische Anziehungskräfte zum Zusammenhalt der Verbindungen. Neben der Anziehung zwischen dem Monopol des Kations und dem Quadrupol des π -Systems ist es vor allem eine C-H- π -Wechselwirkung, die das Arenium-Ion am Aromaten hält. Diese Bindung besitzt alle relevanten Charakteristika einer „normalen Wasserstoffbrückenbindung“ (engl.: „proper hydrogen bond“) des C-H- π -Typs [129]:

a) Die C-H-Bindung des Akzeptors ist gegenüber dem isolierten Arenium-Ion verlängert und somit auch geschwächt: Im Benzenium-Benzol-Komplex **7a** beträgt die Längenzunahme 2 pm, im Mesitylenium-Mesitylen-Komplex **9a** 1 pm. Eine ausführliche Diskussion der Geometrieänderung bei der Komplexbildung findet sich in Abschnitt IV.3.1c).

b) Es findet ein Elektronendichteübertrag vom Donor, in diesem Fall dem π -System des Aromaten, auf den Akzeptor statt (Abbildung 111): Die NBO-Analyse zeigt einen entsprechenden Ladungstransfer von 0,08 Elektronen (e) im Komplex **7a** und von 0,04 e in **9a**. Die störungstheoretischen Teile der NBO-Analysen zeigen, dass die Wechselwirkung des $\pi(\text{C}=\text{C})$ mit dem antibindenden σ^* -Orbital der ihr zugewandten Methylen-C-H-Bindung mit 18,2 kJ/mol (**7a**) und 5,4 kJ/mol (**9a**) jeweils den größten E(2)-Wert aller Inter-Fragment-Beiträge besitzt (vgl. Methodenteil dieser Arbeit).

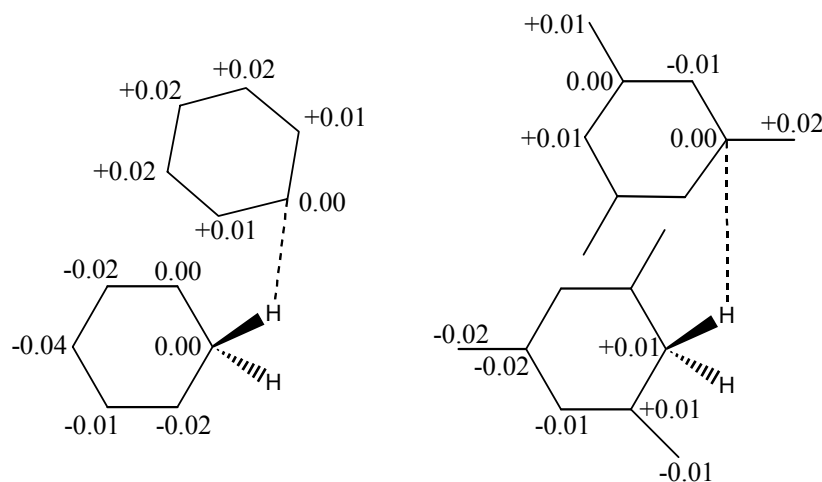


Abbildung 111. Änderungen der NBO-Partialladungen (in Elektronen) in den Arenium-Aren-Komplexen **7a** (links) und **9a** (rechts) gegenüber den isolierten Fragmenten (vgl. Abschnitt IV.2.1a)).

Die NBO-Partialladung des Brücken-H-Atoms ist im Komplex leicht (um 0,02e in **7a** und um 0,03 in **9a**) erhöht, was eine Erhöhung der Polarität der C-H-Bindung bedeutet. Dies und die Verlängerung der C-H-Bindung führen zur Erhöhung der (lokalen) Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen der C-H und der H- π -Bindung und stellt den wichtigsten Beitrag der C-H- π -Bindung zur Gesamtwechselwirkung dar.

c) Wie bereits in Abschnitt IV.3.2 ausgeführt, weist die Bande der asymmetrischen C-H-Valenzschwingung eine signifikante Rotverschiebung und eine starke Intensitätszunahme auf. Dies kann direkt auf die C-H-Bindungsverlängerung zurückgeführt werden, da der X-H-

Abstand und die entsprechende Frequenzverschiebung in Wasserstoffbrücken korrelierte Größen darstellen [130].

Diese Veränderungen der Elektronendichte sowie der geometrischen und spektroskopischen Größen beim Übergang vom Arenium-Ion zum Komplex lassen den Schluss zu, dass es sich in den vorgestellten Arenium-Aren-Komplexen um induktiv-dispersiv-gebundene Ionen-Neutral-Komplexe handelt und keine „improper hydrogen bonds“ vorliegen wie im Fall des Benzol-Dimeren [127, 131, 132] und anderer Benzol-C-H- π -Komplexe (mit HCN, CH₄, CHCl₃, vgl. [129]), zu deren Charakteristika eine Blauverschiebung im Infrarotspektrum und eine C-H-Bindungsverkürzung zählen.

IV.3.4 Wasserstoffübertragungen

a) Intermolekulare Protonentransfers

Intermolekulare Protonenaustauschvorgänge zwischen (Alkyl-)Benzol und dem entsprechenden Arenium-Ion sind bislang nur in supersaurer Lösung und der Schmelze von Arenium-Kristallen [110] NMR-spektroskopisch beobachtet worden. Doch nur wenige Untersuchungen, darunter unseres Wissens keine theoretische, liegen vor, die sich mit der Kinetik dieser Prozesse beschäftigen [92, 93]. Die bislang ermittelte Aktivierungsenergie des Transfers in supersaurer Lösung liegt zwischen 33,5 und 59 kJ/mol.

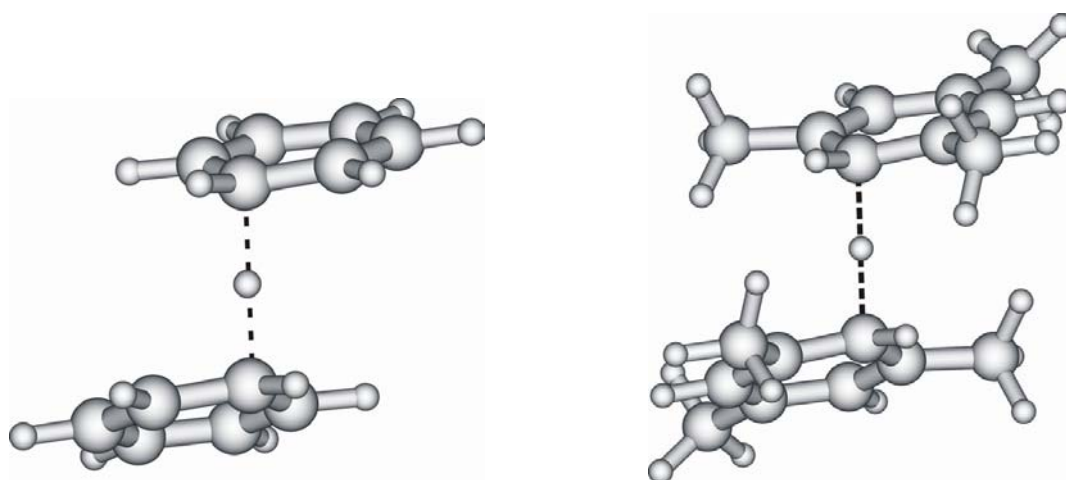


Abbildung 112. Übergangszustände der intermolekularen Protonentransfers in Benzenium-Benzol (**7b**, links) und Mesitylenium-Mesitylen (**8b**, rechts). Blick jeweils entlang der C₂-Achse.

Wir konnten eine Aktivierungsenergie für den intermolekularen Protonenübertrag zwischen zwei Benzol-Molekülen von 26,31 kJ/mol berechnen (Tabelle 34). Die Struktur des zugehörigen, C₂-symmetrischen Übergangszustands **7b** ist in Abbildung 112 dargestellt.

Im Fall des Mesitylenium-Mesitylens liegt eine ähnliche Situation vor: ein Proton kann zwischen zwei chemisch äquivalenten Kohlenstoffatomen (C(2) und C(2')) übertragen werden und passiert dabei ebenfalls einen C₂-symmetrischen Übergangszustand (Abbildung 112), der 29,63 kJ/mol über dem Ausgangs- und dem Endzustand liegt (Tabelle 34).

Beide Werte stammen aus CCSD(T)//B3LYP-Rechnungen. Dabei wurde, wo möglich, der Basissatz 6-31++G(d,p) verwendet. Wegen Beschränkungen der eingesetzten Computersysteme mussten die Coupled Cluster-Rechnungen der Mesitylenium-Mesitylen-Verbindungen mit dem kleineren Basissatz 6-31G(d,p) durchgeführt werden. Um die Größe dieses Fehlers abschätzen zu können, untersuchten wir auch das Benzenium-Benzol-System auf diesem Rechenniveau und fanden eine nur um +0,52 kJ/mol vom ursprünglichen Wert abweichende Aktivierungsenergie.

b) Konkurrenz intra- und interannularer Prozesse

NMR-spektroskopische Indizien

In NMR-spektroskopischen Untersuchungen [79, 110] an 1:1-Gemischen von Mesitylen und Mesitylenium-Tetrachloroaluminat wurde eine Temperaturabhängigkeit der Signalmuster beobachtet: In flüssigem SO₂ bei -40°C liegen die beiden Signalsätze des Mesitylens und des Mesitylenium-Kations vor. Da unter diesen Bedingungen Methyl-Rotationen und out-of-plane-Auslenkungen nicht mehr aufgelöst werden, entsprechen die Signale des Kations einer C_{2v}-symmetrischen Struktur. Bei +50°C hingegen weist das ¹H-NMR-Spektrum der Kristallschmelze lediglich zwei unterschiedliche Signale auf, was als Beleg für einen schnellen Protonentransfer zwischen Kohlenstoffatomen gleicher Protonenaffinität gedeutet werden muss.

Die Aussage, dass ab einer bestimmten Umgebungstemperatur ein ungehinderter Wasserstoffaustausch sowohl innerhalb als auch zwischen den Ringsystemen erfolgt, wird durch die von uns ermittelten Barrierenhöhen der interannularen Protonentransfers von Benzenium-Benzol (**7a**) und Mesitylenium-Mesitylen (**8a**) unterstützt. Die Werte liegen mit 26,31 und 29,63 kJ/mol jeweils deutlich unterhalb aller bekannten theoretischen und experimentellen Werte der intraannularen 1,2-H-Shifts im Benzenium- (**2a**) und im Mesitylenium-Kation (**4a**) (Tabelle 34.). Wenn die Reaktionsbedingungen die Nachbarschaft weiterer π -Systeme um ein Arenium-Ion erlauben und Hydridshifts beobachtet werden, so sind diese immer von Ring-zu-Ring-Transfers begleitet.

Untersuchungen an Modellsystemen

Ausgezeichnete Modellsysteme, um die Konkurrenz von inter- und intraannularen Wasserstofftransfers in gasphasen-ähnlichen Umgebungen zu studieren, stellen protonierte Diphenylalkylverbindungen dar. In diesen Verbindungen können Wasserstoff-Ionen sowohl zwischen zwei aromatischen Ringen als auch innerhalb eines π -Systems wechseln. Cacace, Fornarini and Kuck untersuchten in zahlreichen Experimenten die Kinetik des intraannularen und interannularen Wasserstofftransfers in protonierten α,ω -Diphenylalkanen (**11**, Abbildung 113, n=0, 1, ...20) [87, 88, 90, 91] und protonierten 1,4-Diphenylcyclohexanen (**14**) [133] und ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien aus massenspektrometrischen Daten.

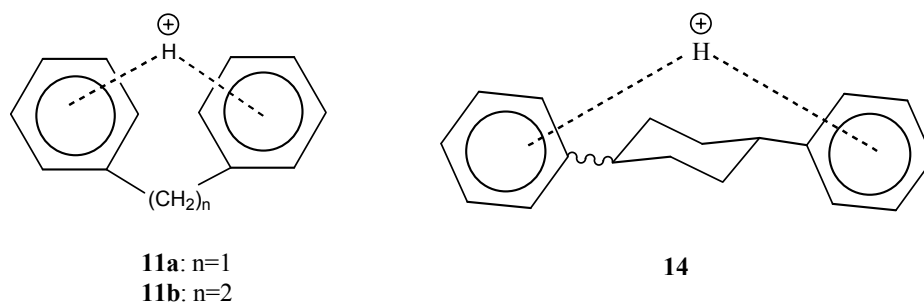


Abbildung 113. Protonierte α,ω -Diphenylalkane (**11**, links) und 1,4-Diphenylcyclohexane (**14**) – ideale Modellsysteme zur experimentellen Untersuchung der Konkurrenz von inter- und intraannularen Wasserstofftransfers.

Für die interannulare Protonenwanderung im β -Phenylethyl-Benzenium-Ion **11b** wurde eine Aktivierungsenergie E_a von $26,36 (\pm 0,84)$ kJ/mol [90], in Diphenylmethan **11a** hingegen ein Wert für E_a zwischen 50 und 75 kJ/mol gefunden [88].

Semi-empirische Berechnungen von Tanaka [134] lieferten eine vergleichbare Relation der Barrierenhöhen für den interannularen Transfer: Ein niedriger Wert von 13,8 kJ/mol für Verbindung **11b** zeigt, dass die beiden Ringe darin eine optimale Anordnung einnehmen können, wohingegen in **11a** eine Barriere von 52,7 kJ/mol vorliegt.

Die zitierten Studien kommen zu der Schlussfolgerung, dass der Protonentransfer zwischen den Ringen nur dann langsamer als die 1,2-Hydridverschiebung verläuft, wenn sterische Gründe die Ausbildung eines günstigen Übergangszustands für diesen Prozess verhindern.

Die aromatischen Systeme in Verbindung **11** unterscheiden sich in zwei Punkten von einem Benzol/Benzenium-Paar: die Methylenkette beschränkt einerseits die möglichen gegenseitigen Anordnungen der π -Systeme zueinander und stellt andererseits einen Alkylsubstituenten dar, der Einfluss auf die Basizität der Ringkohlenstoffe hat. Dennoch ist die von uns berechnete Aktivierungsenergie für den Protonenübertrag zwischen zwei frei beweglichen Benzolringen mit 26,31 sehr nah am experimentell ermittelten Wert des β -Phenylethyl-Benzenium-Ions **11b** (Tabelle 34).

Tabelle 34. Berechnete Energiebarrieren intra- und interannularer Wasserstofftransfers in Arenium-Ionen (**2a**, **4a**, und **4d**) und Arenium-Aren-Komplexen (**7a**, **8a**, **9a** und **9d**).

	Prozess	$E_{a,CCSD(T)}$
intraannulare 1,2-H-Shifts:	2a → [2b]	43,9
	4a → [4b]	78,5
	4d → [4b]	21,3
	7a → [7c]	29,7
interannulare Protonentransfers:	7a → [7b]	26,3
	9a → [9b]	62,5 ^a
	9d → [9b]	8,3 ^a
	8a → [8b]	29,6 ^a

a) CCSD(T)/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31++G(d,p);

Ein (intraannularer!) 1,2-H-Shift im Benzol-Benzenium-Komplex (Übergangszustand **7c**, Abbildung 114) verläuft mit einer 14 kJ/mol geringeren Aktivierungsenergie als im „unsolvatisierten“ Benzenium-Kation **2a**. Obwohl die Anwesenheit des „Betrachter-Benzols“, wie von Kuck [87] vorhergesagt, die Barriere deutlich verringert, bleibt sie höher als die des Ring-zu-Ring-Transfers (Tabelle 34).

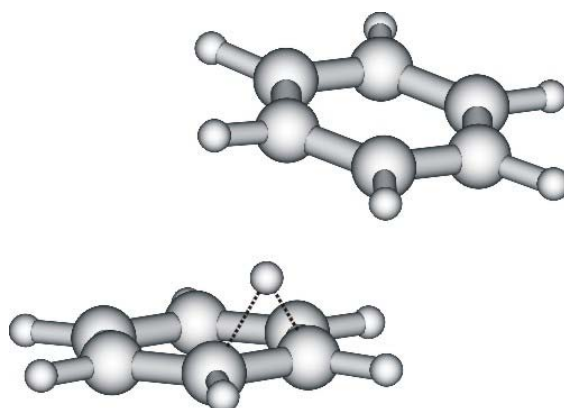


Abbildung 114. Der Übergangszustand (**7c**) der (intraannularen) 1,2-Wasserstoffverschiebung im Benzenium-Kation in Gegenwart eines „Betrachter-Benzols“.

Intramolekulare 1,2-H-Shifts im Mesitylenium-Ion konnten in NMR-Experimenten bislang nicht unabhängig von intermolekularen Protonenaustauschprozessen beobachtet werden, da sie stets langsamer als diese Konkurrenzprozesse verlaufen [79, 92, 110]. Unsere Berechnungen zeigen auch für den Mesitylenium-Mesitylen-Komplex deutlich, dass die Aktivierungsenergie des intraannularen 1,2-H-Shifts mit 78,52 kJ/mol um 16 kJ/mol größer als die des interannularen Wasserstofftransfers ist (Tabelle 34; Verbindungen **4a** und **9a**) und bestätigen somit die Aussagen der Experimentatoren.

IV.4 Arenium-Tetrachloroaluminat-Komplexe

IV.4.1 Strukturen und Wechselwirkungsenergien

a) Allgemeines

Halogenwasserstoffe (HX) und Benzol bilden in Abwesenheit von Solvensmolekülen π -Komplexe, in denen beide Einheiten schwach aneinander gebunden und strukturell nahezu unverändert sind. Eine zugegebene Lewis-Säure (YX_3) wie BF_3 oder $AlCl_3$ koordiniert an das Halogenatom und dabei entstehen Komplexe des Typs Aromat·HX· YX_3 . Ob es anschließend zu einem Protonenübertrag auf das aromatische Ringsystem und zur Ausbildung eines Arenium- σ -Komplexes kommt, hängt von der Art der drei Komponenten und der molekularen Umgebung ab. Bereits ein schwach polares Solvens hat zur Folge, dass in Lösung die Ausbildung eines Ionenpaares energetisch favorisiert ist. Dieser Prozess stellt zugleich den ersten Schritt der elektrophilen Aromatensubstitution dar (Abbildung 115).

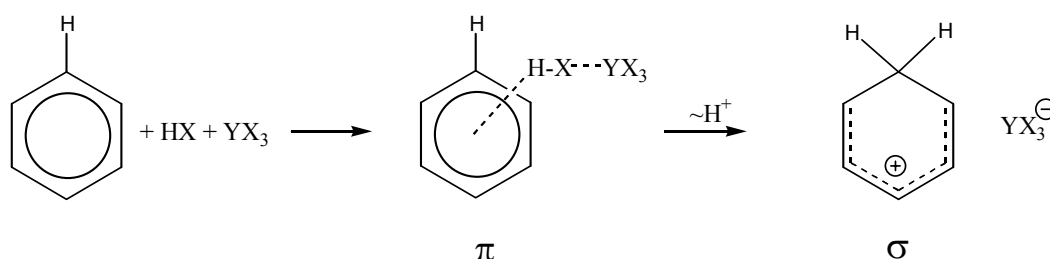


Abbildung 115. Bildung eines π - und eines σ -Komplexes aus Aromat, Halogenwasserstoff (HX) und Lewis-Säure (YX_3).

Berechnungen von Heidrich am System Benzol/HF/ BF_3 [125] zeigten, dass das Ionenpaar in der Gasphase lediglich den Übergangszustand einer Protonenwanderung von der „Säure HBF_4 “ zum Benzol und zurück darstellt. Nur bei Stabilisierung durch ein Solvens tritt das Ionenpaar aus Benzenium-Kation und Tetrafluoroborat-Anion als Zwischenstufe auf.

b) Benzol/HCl/ $AlCl_3$

In Analogie zu dem von Heidrich untersuchten ternären System bildet sich aus Benzol, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid in der Gasphase ein π -Komplex (**10a**, Abbildung 116). Der Energiegewinn dieses Prozesses beträgt 40,1 kJ/mol und liegt damit in derselben Größenordnung wie die Bindungsenergie des Benzol-HF- BF_3 -Komplexes **15a** (Tabelle 35).

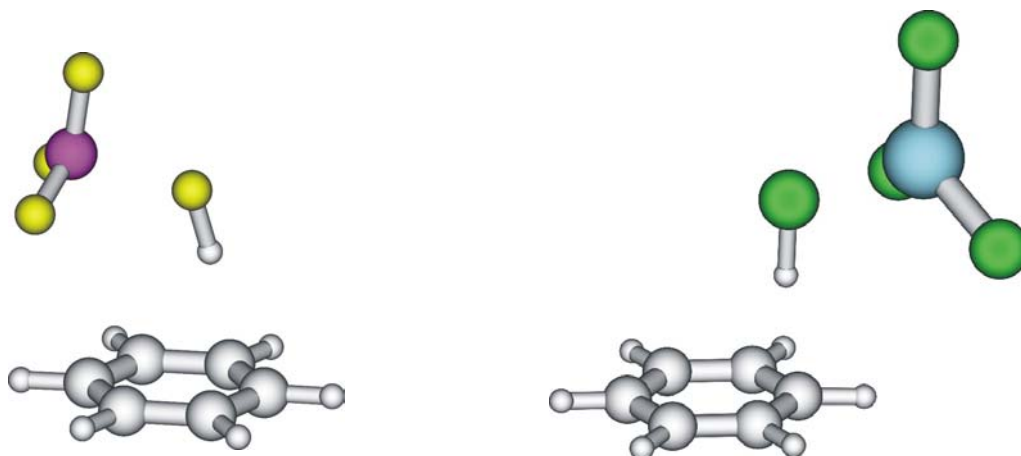


Abbildung 116. Die aus drei neutralen Komponenten bestehenden Komplexe **15a** (links) und **10a**.

Die relative Anordnung der drei Komplexfragmente unterscheidet sich von der in Verbindung **15a** dahingehend, dass sich die AlCl_3 -Einheit in **10a** nicht direkt über dem π -System befindet, sondern seitlich verschoben ist. Eine C_s -symmetrische Struktur (**10b**), in der sich das AlCl_3 -Fragment direkt über dem Aromaten befindet, stellt einen Sattelpunkt 1. Ordnung auf der Energiehyperfläche dar, der etwa 3,7 kJ/mol energiereicher als **10a** ist. Es kann vermutet werden, dass mehrere Konformationen dieses π -Komplexes existieren, die sich energetisch nur gering unterscheiden und voneinander durch sehr flache Barrieren getrennt sind.

Ein Protonenübertrag auf den Aromaten liefert im Gegensatz zum System Benzol/ HF/BF_3 einen weiteren stationären Zustand (**10d**, Abbildung 117). Die Koordination des Anions an das Ringsystem erfolgt über einen Cl-H-Kontakt mit einem Abstand $R(\text{Cl-H})$ von 189 pm und zwei schwachen Cl-C-Kontakten. Die Methylengruppe des Arenium-Ions weist unseren Berechnungen zufolge aufgrund der Koordination eine Asymmetrie in den C-H-Bindungslängen von 13 pm auf ($R(\text{C-H})=122$ und 109 pm).

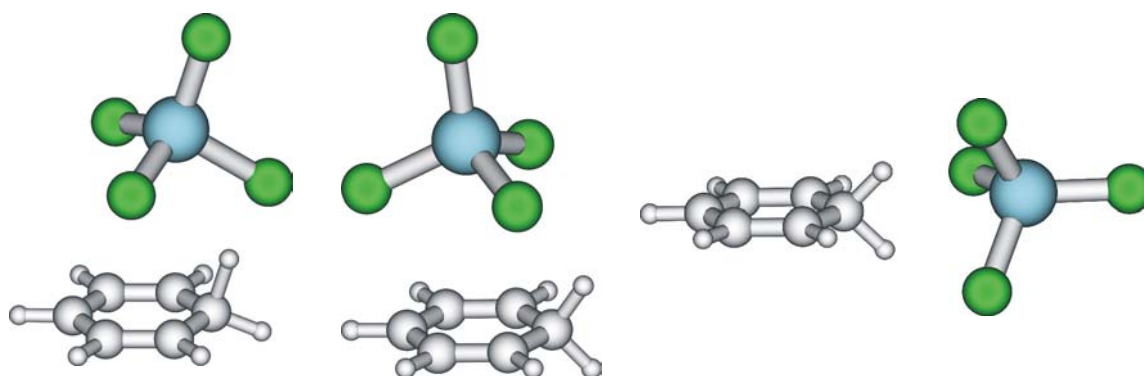


Abbildung 117. Struktur der beiden Benzenium-Tetrachloroaluminat-Verbindungen **10d** (links) und **10f** (Mitte). Der spiegelsymmetrische Komplex **10g** (rechts) mit side-on-Koordination des Anions stellt jedoch einen Sattelpunkt dar.

Unsere Untersuchung führte zu einem weiteren Konformer (**10f**), das aus **10d** durch Drehung des Anions im Raum entsteht. In dieser Verbindung ist das Anion über drei Cl-C-Kontakte η^3 -artig an das π -System gebunden. Nach Korrektur der Schwingungsenergien besitzt die Bindungsenergie einen geringen positiven Betrag (Tabelle 35), doch eine an dieser Verbindung „stichprobenartig“ durchgeführte CCSD(T)-Rechnung senkt diesen Wert wieder auf -18,2 kJ/mol. Da keine direkte Koordination an ein Wasserstoffatom erfolgt, besitzt die Methylengruppe nahezu lokale C_{2v} -Symmetrie; beide C-H-Bindungen sind etwa 110 pm lang und unterscheiden sich um weniger als 0,3 pm.

Symmetrische Komplexe wie **10g** (Abbildung 117), in denen das Anion seitlich (engl.: „side-on“) unter Bildung von zwei Methylen-H-Cl-Kontakten an das Benzenium-Ion koordiniert, wurden als Sattelpunkte der Energiehyperfläche charakterisiert. Bei Verringerung der C_s - oder C_{2v} - zu C_1 -Symmetrie führt die Strukturoptimierung zu Komplexen mit anderem Koordinationsmuster wie zum Beispiel **10d**. Die Instabilität symmetrischer Komplexe mit side-on-gebundenen Anionen zeigte sich auch in Heidrichs Rechnungen an Benzenium-Tetrafluoroboraten [125].

Tabelle 35. Bindungsenergien ΔE^a von Komplexen aus Aromat, Halogenwasserstoff und Lewis-Säure. In Klammern Nummer der Verbindung, Punktgruppe und Anzahl der Schwingungen mit imaginären Eigenwerten.

System	ΔE_{B3LYP}	
	π -Komplex	Ionenpaar
Benzol/HF/BF ₃ ^b	-49,8 (15a , C ₁ , 0)	82,01 (15g , C _s , 1)
Benzol/HCl/AlCl ₃ ^c	-40,1 (10a , C ₁ , 0)	-8,7 (10d , C ₁ , 0)
		+3,3 (10f , C _s , 0)
		-5,8 (10g , C _s , 1)
Mesitylen/HCl/AlCl ₃ ^c	-49,7 (12a , C ₁ , 0)	-63,5 (12c , C ₁ , 0)
		-67,1 (12d , C ₁ , 0)
		-67,2 (12e , C _s , 0)
		-60,9 (12f , C _s , 2)
		-63,5 (12g , C _s , 2)
		-13,7 (12i , C _s , 3) ^c

a) Energiedifferenz zwischen dem angegebenen Komplex bzw. Ionenpaar und der Summe der Energien der drei Edukte;

b) [125], MP2(fc)/6-31+G(d,p), ZPE nicht skaliert; c) Struktur stellt keinen Sattelpunkt dar, siehe Text;

c) **Mesitylen/HCl/AlCl₃**

Auch bei einem Austausch eines Benzol- durch ein Mesitylenmolekül bildet sich aus den drei Komponenten HCl, AlCl₃ und Aromat ein stabiler π -Komplex (**12a**, Abbildung 118).

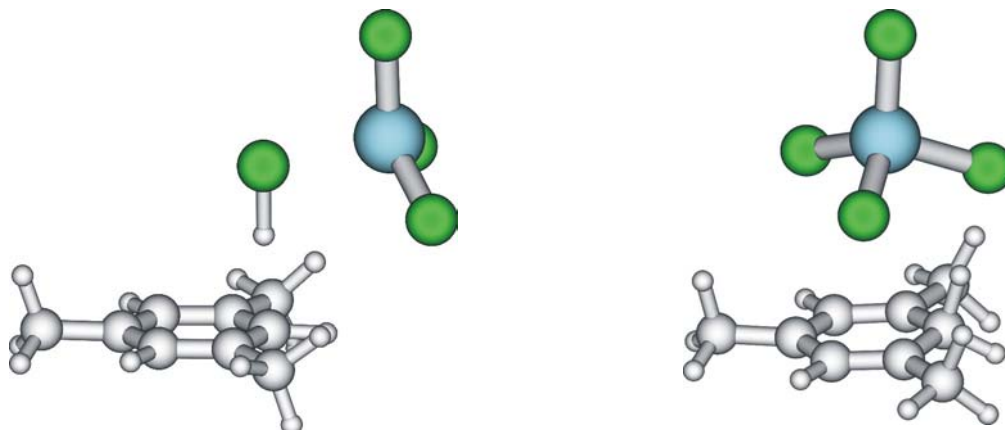


Abbildung 118. Die jeweils energetisch günstigsten gefundenen Strukturen eines Mesitylen-HCl-AlCl₃-Komplexes (**12a**, links) und eines Mesitylenium-Tetrachloroaluminat-Ionenpaares (**12d**, rechts).

Ein Protonenübertrag auf den Aromaten führt zu den Verbindungen **12d** und **12e** (erstere siehe Abbildung 118). In diesen Ionenpaaren befindet sich das Anion jeweils über der Ringmitte und koordiniert mit zwei Chloratomen an das π -System und mit einem an die CH₂-Gruppe. Starke Asymmetrien der CH₂-Gruppe mit Unterschieden in den C-H-Bindungslängen von 3-4 pm liegen vor.

Die relative Anordnung der Ionen in beiden Isomeren unterscheidet sich lediglich darin, dass im weniger symmetrischen Komplex **12d** die Ionen etwas gegeneinander verdreht sind.

Die zu **10f** analoge Struktur **12f**, in der das Anion in einer η^3 -Koordination an das π -System gebunden ist, stellt im Gegensatz zum Benzenium-Komplex nur einen Sattelpunkt 2. Ordnung dar.

Ein C_s-symmetrischer Komplex mit side-on-Koordination des Anions (**12g**) stellt ebenfalls einen Sattelpunkt dar, doch geringste Veränderungen in der Anordnung führten zu einem lokalen Minimum mit C₁-Symmetrie (**12c**, Abbildung 119). Dessen Bindungsenergie ist nur rund 4kJ/mol geringer als die der Verbindungen **12d** und **12e** mit „on top“-Koordination.

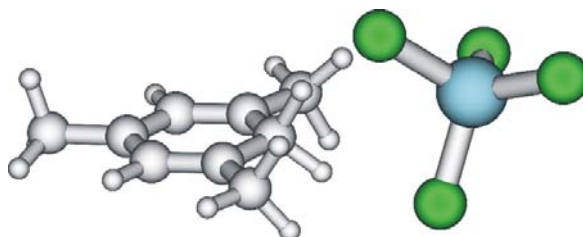


Abbildung 119. Struktur des Komplexes **12c**. In diesem ist das Tetrachloroaluminat-Anion über mehrere Cl-H-Kontakte side-on an das Arenium-Ion koordiniert.

d) Vergleich der drei Systeme

In einem direkten Vergleich der Relativenergien der drei betrachteten Systeme **10**, **12** und **15** wird deutlich, welchen Einfluss die Azidität der Lewis-Säure und die Basizität des Aromaten auf die Stabilität der möglichen Komplexe in der Gasphase haben (Abbildung 120). Die Bindungsenergien der π -Komplexe unterscheiden sich relativ wenig; in allen drei Fällen lieferten Rechnungen einen stabilen Komplex, der ca. 40-50 kJ/mol günstiger als die Summe der Energien der neutralen Edukte ist.

Ein σ -Benzenium-Komplex ist nur bei Anwesenheit des AlCl_4^- -Anions stabil, bei BF_4^- hingegen nicht. Die unterschiedliche Azidität der „Säuren“ HBF_4 und HAlCl_4 bzw. Basizität der konjugierten Basen kann als Erklärung für die höhere Stabilisierung von **10d** gegenüber einem Benzenium-Tetrafluoroborat (**15g**) dienen. AlCl_3 ist bekanntermaßen [135] die stärkere Lewis-Säure und der Komplex HAlCl_4 auch der stärkere Protonendonator. Vergleicht man die Differenz der von Heidrich (BF_4^- , -1228,0 kJ/mol, MP2(fc)/6-31+G(d,p) und uns (AlCl_4^- , -1085,6, B3LYP/6-31++G(d,p) berechneten Protonierungsenergien der Anionen, so weist diese einen Wert auf, der in der selben Größenordnung liegt wie die Differenz der Komplexbildungsenergien von **15g** und **10d** (+82,0 und -8,7 kJ/mol, Tabelle 35).

Die Bildungsenergien der Mesitylenium-Tetrachloroaluminat-Ionenpaare, beispielsweise von **12d**, sind etwa 60 kJ/mol höher als die der jeweiligen Benzenium-Analoga. Dies kann mit der höheren Basizität und Protonenaffinität (Abschnitt IV.2.2) des Mesitylens gegenüber Benzol erklärt werden, was letztlich auf die erhöhte Elektronendichte im aromatischen System aufgrund der dreifachen Methylsubstitution des Ringes zurückzuführen ist.

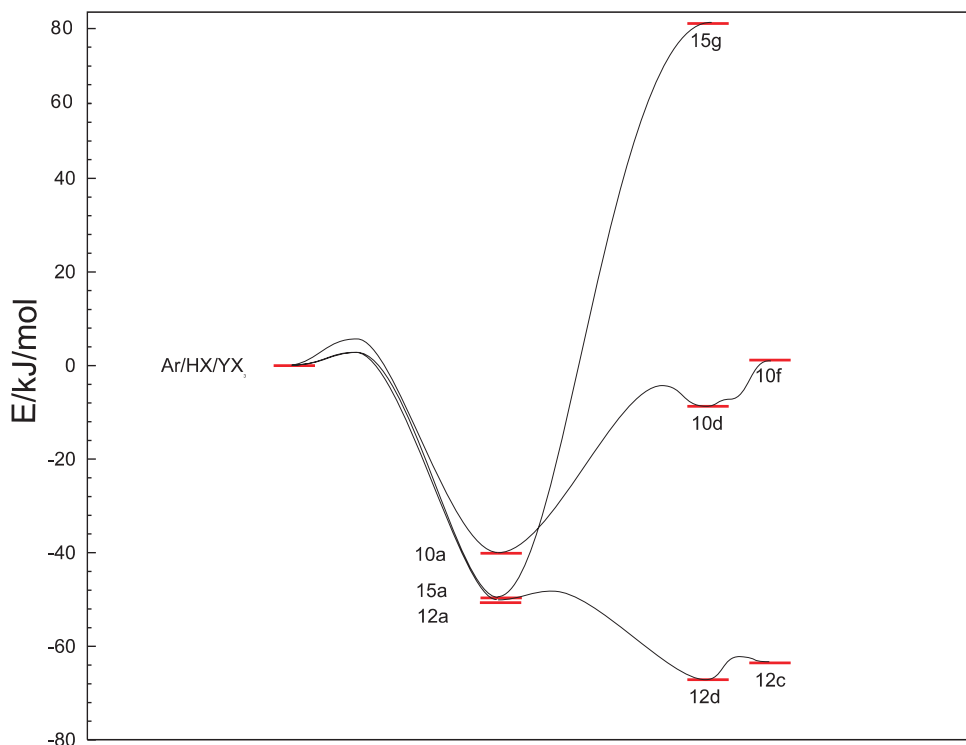


Abbildung 120. Relativenergien der π - und σ -Komplexe in den Systemen Benzol/HF/BF₃ (**15**), Benzol/HCl/AlCl₃ (**10**) und Mesitylen/HCl/AlCl₃ (**12**).

e) Simulation der Kristallanordnung von Mesitylenium-AlCl₄

Der Einfluss des Tetrachloroaluminat-Anions auf die Struktur des Mesitylenium-Kations wird aufgrund der relativen Position beider Ionen im Kristall als sehr gering eingestuft. Berechnungen eines Mesitylenium-Tetrachloroaluminat-Komplexes, in dem das Anion die gleiche relative Position zum Kation wie im Festkörper einnimmt (**12i**, Abbildung 121), ergaben in der Tat eine niedrige Bindungsenergie zwischen den Ionen (Tabelle 35) und sehr geringe Veränderungen in der Geometrie des Arenium-Kations (Tabelle 36).

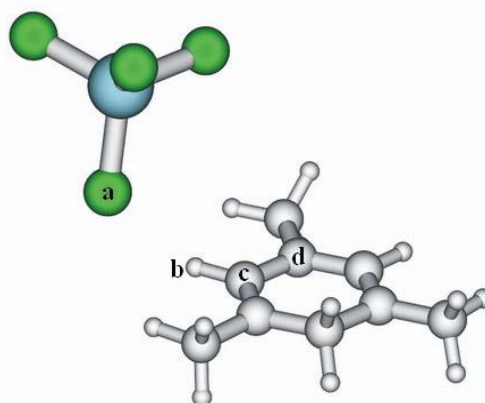


Abbildung 121. In **12i** nehmen die Ionen die gleiche relative Anordnung wie im Kristall ein [79].

Das Tetrachloroaluminat-Anion kann demzufolge im Kristall als „nicht-koordinierendes Anion“ bezeichnet werden. Nicht zuletzt deshalb setzten die Röntgenstrukturanalytiker diese Lewis-Säure bei ihrem Versuch ein, Mesitylenium-Kationen im Kristall zu vermessen. Noch geringeren Einfluss auf Kationen üben spezielle fluoriierte Carborane aus. Durch deren systematischen Einsatz gelang es Reed, neben dem Mesitylenium- und weiteren Arenium-Kationen auch das am wenigsten stabile Benzenium-Kation erstmals zu kristallisieren und zu vermessen [105].

Tabelle 36. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (Grad) und out-of-plane-Auslenkungen *d* (pm) von C(2) in **12a**, **12d**, **12i**, dem Mesitylenium-Ion **4a** und Mesitylen **3**.

	12a	12d	12i^a	4a	3
C(2) - H(7)	1,893	1,136	1,103	1,104	-
C(2) - H(8)	1,089	1,096	1,103	1,103	1,089
C(2) - C(1)	1,412	1,476	1,493	1,491	1,405
C(2) - C(3)	1,413	1,477	1,493	1,491	1,397
C(1) - C(6)	1,400	1,376	1,378	1,372	1,397
C(3) - C(4)	1,398	1,372	1,368	1,372	1,405
H(7)-C(2)-H(8)	95,8	101,9	102,9	102,4	-
<i>d^b</i>	3,7	10,9	-0,6	1,5	0,1

a) Festgehaltene Größen (Atombezeichnungen s. Abbildung 118): Abstand Cl(a)-H(b); Winkel Al-Cl(a)-H(b) und Cl(a)-H(b)-C(c); Diederwinkel Cl-Al-Cl(a)-H(b) und Cl(a)-H(b)-C(c)-C(d); b) mittlere Abweichung des Atoms C(2) von der besten Ebene durch C(1), C(3), C(4) und C(6);

IV.4.2 Schwingungsspektren

a) Aromat-HCl-AlCl₃ - π -Komplexe

Die Schwingungsspektren sowohl der jeweiligen Edukte als auch der beiden π -Komplexe **10a** und **12a** wurden berechnet und miteinander verglichen. Die Koordination des HCl-AlCl₃-Fragmentes an den Aromaten führte in beiden Fällen zu einer Verringerung der Punktgruppe gegenüber den isolierten Aromaten und damit zu Veränderungen in der Anzahl und den Intensitäten der Aromaten-Signale. Die Lage der Übergänge ist von der Komplexbildung jedoch nur gering beeinflusst, weshalb hier auf eine grafische Gegenüberstellung der berechneten Schwingungsspektren verzichtet wurde. Es sei auf die Angaben im Anhang verwiesen.

Tabelle 37. Änderung der HCl-Valenzschwingung bei der Ausbildung eines Aromat-HCl-AlCl₃- π -Komplexes.

Edukt \rightarrow Komplex	$\bar{\nu}_{\text{HCl}} \rightarrow \bar{\nu}_{\text{Komplex}}$
Benzol/HCl/AlCl ₃ \rightarrow 10a	2820 \rightarrow 2403
Mesitylen/HCl/AlCl ₃ \rightarrow 12a	2820 \rightarrow 2016

Die einzig signifikante Änderung zwischen den Edukt- und Produktspektren stellt die unterschiedliche Lage der H-Cl-Valenzschwingung dar. Diese erfährt eine Rotverschiebung um rund 400 bzw. 800 cm⁻¹ (Tabelle 37). Das Ausmaß der Änderung spiegelt qualitativ die Relation der Bindungsenergien in beiden Komplexen wider.

b) Arenium-Tetrachloroaluminat-Ionenpaare

Bildet sich ein Arenium-AlCl₄-Ionenpaar formal aus den neutralen Edukten, so wird das Proton des HCl-Moleküls Teil einer Methylengruppe. Betrachtet man hingegen die Arenium-Ionen als Ausgangsverbindungen, so sind lediglich Änderungen in der Lage und den Intensitäten der beiden CH₂-Valenzschwingungen zu diskutieren. Die berechneten Schwingungsspektren der Komplexe **10d**, **10f**, **12c** und **12d** zeigen, dass die Positionen dieser beiden Banden im Produktspektrum stark von den jeweiligen Bindungsverhältnissen beeinflusst werden.

Die mit mehr als 1100 cm⁻¹ stärkste Rotverschiebung einer Methylenbande ist bei der Bildung des Benzenium-Komplexes **10d** zu beobachten (Tabelle 38). In Komplex **12d**, in dem dasselbe Koordinationsmuster zwischen Kation und Anion vorliegt, beträgt die Verringerung der Wellenzahl lediglich etwa 400 cm⁻¹. Dieser Unterschied geht einher mit einer um 8 pm kürzeren C-H-Bindung in **12d** (**10d**: 122 pm; **12d**: 114 pm). Beide Effekte können als eine Folge der höheren Basizität des Mesityleniums angesehen werden. Die Blauverschiebungen der zweiten Methylenbande in beiden Komplexen folgen direkt aus der Bindungsschwächung der anderen C-H-Bindung durch den H-Cl-Kontakt [26].

Tabelle 38. Änderungen der beiden CH₂-Valenzschwingungen zwischen Arenium-Ionen und Arenium-Tetrachloroaluminat-Komplexen.

Edukt → Komplex	$\bar{\nu}_{\text{Edukt}} \rightarrow \bar{\nu}_{\text{Produkt}}$
Benzenium/AlCl₄ → 10d	2840 → 2987
	2840 → 1674
Benzenium/AlCl₄ → 10f	2840 → 2880
	2840 → 2850
Mesitylenium/AlCl₄ → 12d	2877 → 2956
	2899 → 2481
Mesitylenium/AlCl₄ → 12c	2877 → 2830
	2899 → 2602
Mesitylenium/AlCl₄ → 12i	2877 → 2880
	2899 → 2899

In Komplex **10f**, in dem das Anion ausschließlich an die Kohlenstoffatome des Pentadienylsystems gebunden ist, zeigen beide Methylenbanden eine leichte Blauverschiebung. Als Grund dafür kann die Koordination des Anions an das π -System und die damit verbundene Schwächung der beiden vom Methylen-Kohlenstoff ausgehenden C-C-Bindungen angeführt werden.

Der umgekehrte Fall, d.h. zwei rotverschobene CH₂-Valenzbanden, liegt in Verbindung **12c** vor, in der zu beiden Wasserstoffatomen Cl-H-Kontakt existieren.

Stellt man die Frequenzveränderungen, die durch die Koordination eines Tetrachloroaluminat-Anions hervorgerufen werden, denen gegenüber, die ein neutraler Aromat hervorruft (Tabelle 33 und Tabelle 38), so wird deutlich, dass das Anion in den bisher betrachteten Fällen stets stärkere Verschiebungen der CH₂-Valenzsignale zur Folge hat. Man muss dabei aber berücksichtigen, dass in den hier vorgestellten Komplexen die Ionen, wie in der Gasphase, eine optimale Anordnung zueinander einnehmen können. In einer Festkörper-Umgebung hingegen haben Packungseffekte großen Einfluss auf die relativen Positionen von Anion und Kation. Liegt eine schwache Koordination der AlCl₄-Einheit an ein Mesitylenium-Ion vor, so sind die Änderungen am Schwingungsspektrum des Komplexes deutlich weniger ausgeprägt. So liegt beispielsweise in der simulierten Struktur **12i** eine unkoordinierte CH₂-Einheit vor, deren beide Banden nahezu unverschoben sind (Tabelle 38).

IV.5 Zusammenfassung

Motivation und Aufgabenstellung

Die genaue molekulare Struktur der roten Öle, die als Zwischenstufe bei der Friedel-Crafts-Reaktion, einer elektrophilen Aromatensubstitution, auftreten, war lange Zeit gänzlich unbekannt. In zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen konnte inzwischen zwar gezeigt werden, dass es sich bei den postulierten intermediären Komplexen, den so genannten Arenium-Ionen, tatsächlich um stabile Verbindungen handelt (Abbildung 122), die Isolierung und strukturanalytische Charakterisierung gelang in der Regel aber nur bei Aromaten mit speziellen Substitutionsmustern und beim Einsatz bestimmter Elektrophile und Lösungsmittel.

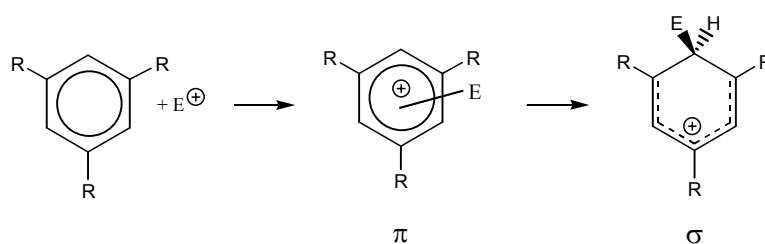


Abbildung 122. Bildung von π - und σ -Komplexen durch den Angriff eines Elektrophils (E) auf einen Aromaten. Die Stabilität der jeweiligen π - und σ -Komplexe hängt stark von der Art des Elektrophils ab.

Ende der 1990er Jahre konnten etwa zeitgleich die Arbeitsgruppen von W. Frank und C.A. Reed unabhängig voneinander Kristallstrukturanalysen von protonierten Aromaten anfertigen. Reed vermochte dabei sogar erstmals, Kristalle des Arenium-Prototyps, des Benzenium-Kations herzustellen.

Aus experimentellen Beobachtungen ist lange bekannt, dass sowohl anionotrope Umlagerungen innerhalb der Arenium-Ionen als auch intermolekulare Protonentransfers mit Molekülen der Umgebung stattfinden können. Untersuchungen zu 1,2-Hydridshifts beschränkten sich aber auf das Benzenium-Kation, und die bekannten Daten zu zwischenmolekularen Prozessen sind entweder eher qualitativer Natur oder wurden lediglich an Modellverbindungen wie protonierten α,ω -Diphenylalkanen gewonnen.

Um mehr Detailkenntnisse über die Strukturen der Zwischenstufen der elektrophilen Aromatensubstitution und die in ihr ablaufenden Prozesse zu erlangen, wurden in der vorliegenden Arbeit mittels ab initio-Berechnungen die Strukturen der σ - und π -Komplexe der protonierten Aromaten Benzol, Toluol und Mesitylen (Abbildung 85) sowie die Energieprofile der in diesen Verbindungen ablaufenden 1,2-Hydridverschiebungen berechnet.

Darüber hinaus wurden die Strukturen der Arenium-Aren-Komplexe und der Arenium-Tetrachloroaluminat-Verbindungen von Benzol und Mesitylen ermittelt und von allen aufgeführten Spezies Schwingungsspektren simuliert.

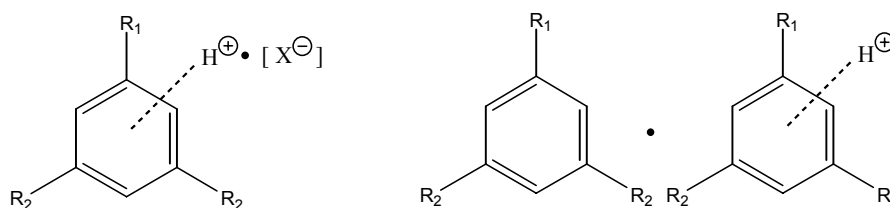


Abbildung 123. In der vorliegenden Arbeit untersuchte Spezies: Protoniertes Benzol ($R_1, R_2 = H$), Toluol ($R_1 = CH_3$, $R_2 = H$) und Mesitylen ($R_1, R_2 = CH_3$), Benzenium- und Mesitylenium-Tetrachloroaluminat ($X = AlCl_4$) sowie Komplexe aus Arenium-Ionen und neutralen Aromaten (rechts).

Die berechneten Energien der intra- und intermolekularen Prozesse sowie die erhaltenen Strukturen und Spektren sollten dann zur Erklärung bestimmter Beobachtungen aus NMR-spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen herangezogen werden.

Strukturen von Arenium-Ionen

Unsere Dichtefunktional- und Coupled Cluster-Rechnungen stimmen mit neueren spektroskopischen und ab initio-Untersuchungen darin überein, dass das stabilste Benzenium-Isomer der σ -Komplex ist und es sich bei den C_s - und C_{6v} -symmetrischen π -Komplexen um Sattelpunkte 1. bzw. 2. Ordnung handelt.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten relativen Energien der verschiedenen σ -Komplexe des protonierten Toluols zeigen, dass die Protonierung in para-Position zur Methylgruppe zum stabilsten Toluenium-Ion führt und die ortho-protonierte Form nur wenig energiereicher ist. Diese Daten bestätigen die aus ICR-MS- und NMR-Experimenten gewonnenen Aussagen.

Bei der Berechnung der beiden σ -Komplexe des Mesitylenium-Ions zeigte sich, dass die im energetisch tiefer liegenden Isomer vorhandene CH_2 -Gruppe charakteristische Abweichungen von lokaler C_{2v} -Symmetrie aufweist, was sich mit Beobachtungen aus Röntgenstrukturanalysen von Frank und Reed deckt.

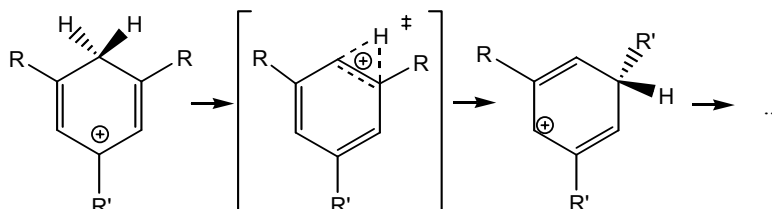
Die Strukturen des Benzenium-Benzol- und dreier Mesitylenium-Mesitylen-Komplexe konnten in der vorliegenden Arbeit erstmals theoretisch ermittelt werden. Bei allen betrachteten Verbindungen handelt es sich um C-H- π -gebundene Ionen-Neutral-Komplexe, in denen eine geringe, aber signifikant verlängerte C-H-Bindung am protonierten Kohlenstoff und eine deutliche Auslenkung dieses C-Atoms aus der Ebene der anderen Ringatome vorliegt. Auch dies deckt sich mit allen bekannten Kristallstrukturen.

Als Ursache für diese geometrischen Verzerrungen konnte von uns eindeutig die Wechselwirkung mit dem benachbarten aromatischen System herausgearbeitet werden. Ebenfalls gezeigt wurde, dass die out-of-plane-Auslenkung des Kohlenstoffatoms und die Asymmetrie der CH_2 -Gruppe korrelierte Bewegungen sind.

Die Coupled Cluster-Bindungsenthalpien der jeweils stabilsten Komplexe stimmen ausgezeichnet mit den sehr genauen experimentellen Werten für die Gasphase überein. Um die im Festkörper anzutreffende parallele Anordnung der Ringebenen zu erzeugen, sind unseren Berechnungen zufolge weniger als 10 kJ/mol nötig.

Wasserstoffverschiebungen

Neben den σ -Komplexen der protonierten Aromaten wurden die Strukturen aller Komplexe mit η^2 -artigen, π -gebundenen Protonen ermittelt. Diese stellen die Übergangszustände von 1,2-Hydridverschiebungen dar. Aus den Energiewerten der σ - und π -Komplexe konnten für die drei Systeme jeweils die Energieprofile der intraannularen Wasserstoff-Wanderung erzeugt werden.



Der aus zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen bekannte Wert der Barriere für die schnelle Wasserstoffwanderung im Benzenium-Ion konnte bis auf 1 kJ/mol reproduziert werden.

Die bislang unbekannten Aktivierungsenergien der Hydridverschiebungen im Toluenum- und im Mesitylenium-Ion wurden von uns erstmals bestimmt. Dabei wurde gezeigt, dass die Methyl-Substituenten die Aktivierungsenergie des Hydridshifts in den stabilsten Arenium-Isomeren anheben. Die Kenntnis der Energiebarrieren um die σ -Komplexe lieferte außerdem eine quantitative Grundlage für die Aussagen von NMR-Spektroskopikern zur thermischen Stabilität bestimmter Isomere.

Intermolekulare Protonentransfers

Aus gleichartigen Untersuchungen ist außerdem bekannt, dass in methylysubstituierten Arenium-Ionen der intramolekulare Wasserstofftransfer in Konkurrenz zu intermolekularen Austauschvorgängen tritt.

Die Geometrien und Energien der C_2 -symmetrischen Übergangszustände solcher intermolekularer Protonenaustauschprozesse zwischen einem (Alkyl-)Benzol und dem entsprechenden Arenium-Ion konnten für die Systeme Benzenium-Benzol und Mesitylenium-Mesitylen erstmals ermittelt werden. Coupled-Cluster-Rechnungen zeigten, dass die Aktivierungsenergien deutlich unterhalb derjenigen der entsprechenden intraannularen 1,2-H-Shifts liegen.

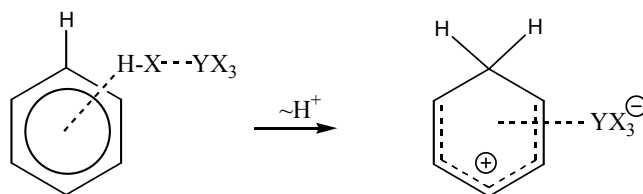
Aus der Gegenüberstellung aller in dieser Arbeit berechneten Aktivierungsenergien von Wasserstofftransfers wird ersichtlich, warum unter bestimmten Reaktionsbedingungen neben den Hydridshifts auch Ring-zu-Ring-Transfers beobachtet werden.

Arenium-Tetrachloroaluminat-Komplexe

Da bekannt ist, dass die Anwesenheit eines Anions starken Einfluss auf die Eigenschaften eines Arenium-Ions haben kann und dass zwischen Komplexen des Typs Aromat·HX·YX₃ und Ionenpaaren aus Arenium- σ -Komplex und Gegenanion Protonentransfers stattfinden

können, war es erforderlich, zusätzlich zu den betrachteten kationischen Systemen auch Gegenanionen in die Untersuchung mit einzubeziehen.

Wie auch im bereits früher theoretisch untersuchten System Benzol-HF-BF₃ bilden sich mit einem Energiegewinn von etwa 40-50 kJ/mol aus den Komponenten Benzol bzw. Mesitylen, HCl und AlCl₃ stabile π -Komplexe, in denen die drei Untereinheiten strukturell nur wenig verändert vorliegen.



Aus dem Benzol- π -Komplex wird durch Protonenübertrag das etwas energieärmere Ionenpaar $\text{HBz}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$. Der analoge Mesitylen-Komplex weist unseren Rechnungen zufolge bei diesem Übergang eine um rund 50 kJ/mol stärkere Stabilisierung auf. Es konnten mehrere ionische Verbindungen des Typs $\text{HMe}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$ gefunden werden, die sich nur wenig in der Energie, jedoch im Koordinationsmuster voneinander unterscheiden.

Eine Simulation der Kristallanordnung von Mesitylenium-AlCl₄, wie sie von Frank gefunden wurde, ergab, dass der Einfluss des Gegenanions auf die Geometrie des Arenium-Ions aufgrund der relativen Position beider Ionen im Kristall als sehr gering eingestuft werden kann.

Schwingungsspektren

Von allen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurde jeweils eine Frequenzanalyse durchgeführt und, wenn es sich um Energieminima handelte, wurden auch deren Schwingungsspektren simuliert. Dabei wurde durchgängig die „Scaled Quantum Mechanics“ (SQM)-Methode von Pulay zur Korrektur berechneter harmonischen Schwingungsfrequenzen verwendet. Deren Vorteil gegenüber einer reinen Multiplikation aller harmonischen Frequenzen wurde zunächst anhand einer detaillierten Gegenüberstellung der berechneten und experimentell bekannten Schwingungsübergänge von Benzol und Mesitylen belegt.

Neben der Bestätigung von aus jüngsten Experimenten am Benzenium-Ion bekannten Fakten hinaus gelang es uns, erstmals die Spektren der vier σ -Komplexe des Toluenum-Ions und der beiden σ -Komplexe des Mesityleniums zu berechnen. Von diesen alkylierten Arenium-Ionen lagen bislang keine Gasphasen-Schwingungsspektren, sondern lediglich Untersuchungen in kondensierter Phase vor.

Alle berechneten Schwingungsspektren zeigen deutliche Änderungen beim Übergang vom neutralen Aromaten zum Arenium-Ion. Besonders die Rotverschiebung einer C-H-Bande sowie das Auftreten einer weiteren Bande im gleichen Wellenzahlbereich können als charakteristisch für das Vorkommen eines protonierten Alkylbenzols angesehen werden. Auch in den Spektren der Arenium-Aren-Komplexe sowie der Arenium-Tetrachloroaluminat-Komplexe sind deutlich die Auswirkungen der C-H- π -Wechselwirkung bzw. der Koordination an das Gegenanion auf das Bandenmuster des Arenium-Ions zu erkennen.

IV.6 Anhang

Verbindungen

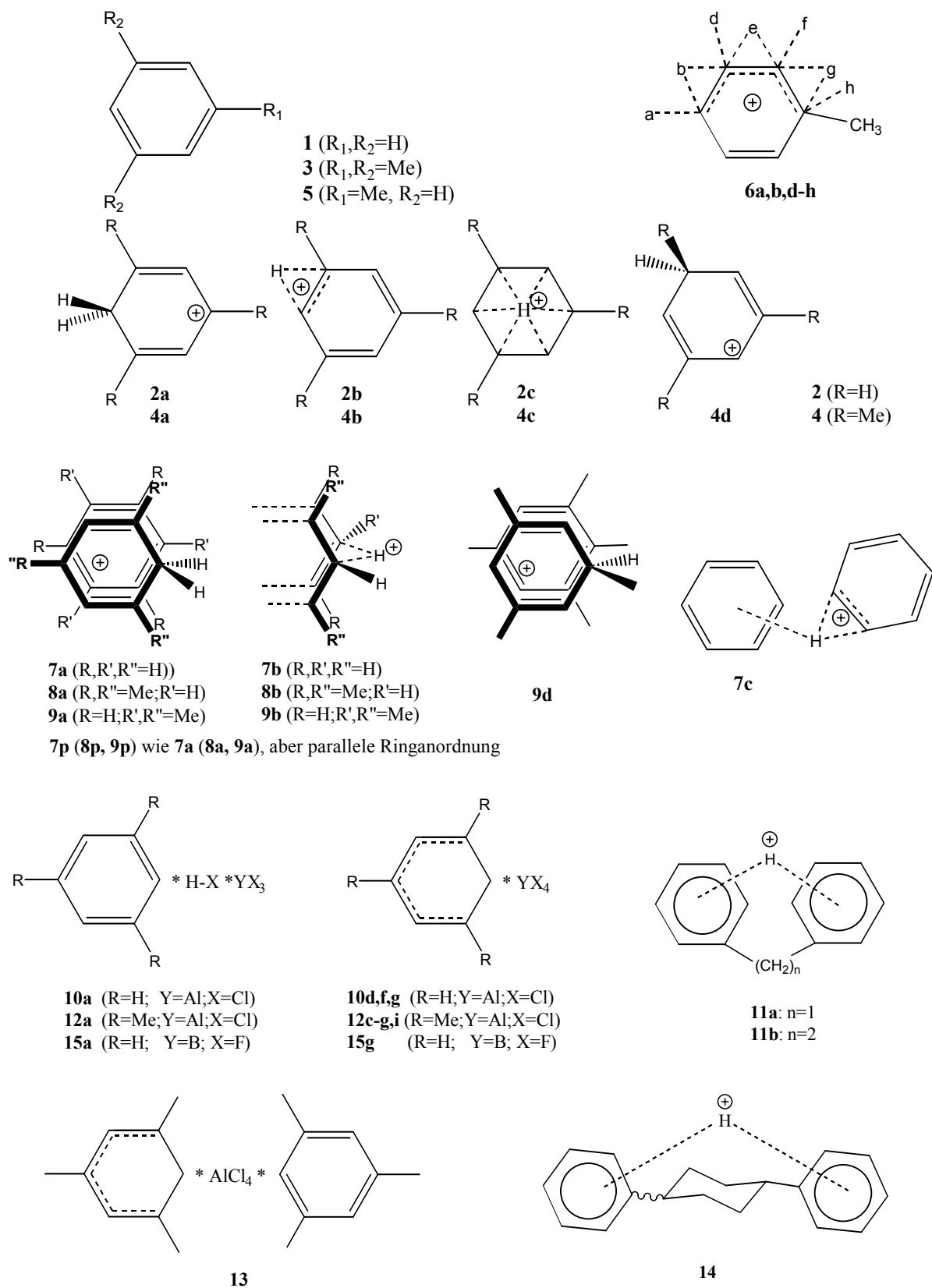


Tabelle 39. Energien E aus B3LYP- und CCSD(T)-Rechnungen, Nullpunktschwingungsenergien ZPVE und Thermische Korrekturterme E_{VRT} . E in Hartree, ZPVE und E_{VRT} in kJ/mol. Bei mit „-“ markierten Einträgen wurde keine Rechnung durchgeführt.

Verbindung	E_{B3LYP}	ZPVE	E_{VRT}	$E_{CCSD(T)}^a$	$E_{CCSD(T)}^b$
1	-232,268448	263,5	11,6	-231,572286	-231,586001
2a	-232,570308	290,0	13,2	-231,877803	-231,884992
2b	-232,549571	283,6	11,9	-231,865890	-
2c	-232,475944	271,2	12,2	-231,791358	-
3	-350,230906	478,4	26,3	-349,176543	-349,195051
4a	-350,566486	506,2	27,4	-349,512966	-349,525331
4b	-350,531517	500,9	25,5	-349,480726	-349,493457
4c	-350,566486	506,2	19,9	-349,422857	-
4d	-350,542197	508,8	26,2	-349,491828	-349,504529
5	-271,589352	335,3	16,4	-	-270,789234
6a	-271,904876	361,9	17,8	-	-271,100693
6b	-271,878176	355,6	16,5	-	-271,075713
6d	-271,896853	361,9	17,8	-	-271,093211
6e	-271,877322	355,3	14,5	-	-271,074742
6f	-271,902837	362,2	17,8	-	-271,098620
6g	-271,877791	356,8	16,0	-	-271,076482
6h	-271,890335	365,1	16,9	-	-271,088821
7a	-464,851262	555,3	30,0	-463,466765	-463,490621
7b	-464,839598	545,7	27,5	-463,453333	-463,477008
7c	-464,833130	548,6	28,6	-	-463,476779
7p	-464,848092	-	-	-	-463,489587
8a	-700,807229	987,3	58,6	-698,707116	-700,807229
8b	-700,792079	976,6	53,7	-698,691839	-700,792079
8p	-700,802587	-	-	-698,704302	-700,802587
9a	-700,807815	987,6	58,2	-698,707800	-
9b	-700,779281	977,2	53,4	-698,680306	-
9d	-700,785325	987,9	53,2	-698,687445	-
10a	-2316,327129	300,8	38,4	-	-
10b	-2316,325332	300,1	36,4	-	-
10d	-2316,315814	302,5	36,2	-	-
10f	-2316,313394	308,2	36,9	-	-2312,877633
10g	-2316,315588	304,9	33,7	-	-
12a	-2434,293471	516,3	51,6	-	-
12c	-2434,301375	523,3	50,4	-	-
12d	-2434,302793	523,4	50,4	-	-
12e	-2434,302588	522,8	51,1	-	-
12f	-2434,300420	523,5	46,5	-	-

12g	-2434,301213	523,0	45,9	-	-
12i	-2434,282083	522,4	45,1	-	-
HCl	-460,803271	17,6	6,2	-	-460,224092
AlCl₃	-1623,237454	12,5	14,0	-	-1621,055131
AlCl₄⁻	-2083,626589	15,2	18,8	-	-2080,862032
HAICl₄	-2084,048667	34,7	22,5	-	-

Berechnete Infrarot-Schwingungsspektren.

Angaben: Wellenzahlen in cm^{-1} , dahinter in Klammern IR-Intensitäten in KM/mol :

1: 396.73, (0), 396.73, (0), 614.45, (0), 614.45, (0), 679.59, (120.38), 681.63, (0), 853.79, (0), 853.79, (0), 971.41, (0), 974.82, (0), 974.82, (0), 1002.76, (0), 1011.13, (0), 1023.42, (5.83), 1023.42, (5.83), 1143.79, (0), 1163.27, (0), 1163.28, (0), 1301.01, (0), 1343.02, (0), 1469.01, (6.25), 1469.01, (6.25), 1585.75, (0), 1585.75, (0), 3040.48, (0), 3050.15, (0), 3050.15, (0), 3065.16, (42.43), 3065.16, (42.43), 3074.66, (0);

2a: 200.63, (12.72), 299.10, (0), 383.13, (1.66), 582.34, (5.50), 589.02, (0.08), 631.14, (56.28), 791.82, (0), 812.59, (23.42), 865.13, (13.20), 956.95, (16.31), 977.59, (0), 993.43, (0.87), 1003.58, (0), 1040.83, (0.17), 1066.88, (2.66), 1117.42, (0.26), 1123.23, (0), 1172.33, (19.42), 1177.28, (27.46), 1233.01, (111.33), 1325.51, (14.15), 1379.99, (1.84), 1436.58, (26.04), 1442.32, (186.88), 1526.60, (0.56), 1589.99, (77.46), 2843.45, (59.57), 2844.18, (24.53), 3070.58, (0.07), 3078.65, (2.24), 3079.69, (5.09), 3096.83, (5.63), 3098.83, (1.65);

3: 25.96, (0.53), 26.48, (0.03), 26.67, (0.03), 173.40, (5.96), 218.03, (0), 218.04, (0), 269.50, (0.52), 269.50, (0.52), 458.96, (0), 512.61, (0.49), 512.61, (0.49), 520.46, (0.12), 520.46, (0.12), 557.47, (0), 675.80, (10.42), 842.70, (27.61), 885.93, (0.01), 885.94, (0.01), 915.06, (2.34), 915.06, (2.34), 985.69, (0.04), 1001.64, (3.15), 1001.64, (3.15), 1011.38, (0.01), 1036.48, (0.64), 1036.48, (0.64), 1037.38, (9.96), 1154.07, (0.15), 1154.07, (0.15), 1261.27, (0.02), 1285.49, (0.02), 1310.20, (0.01), 1356.02, (0.98), 1356.02, (0.98), 1360.88, (0.02), 1406.92, (2.21), 1406.93, (2.20), 1426.61, (19.78), 1427.76, (0.04), 1427.76, (0.04), 1436.22, (0.29), 1461.67, (19.48), 1461.68, (19.49), 1594.30, (27.90), 1594.30, (27.90), 2908.59, (56.92), 2908.60, (56.93), 2909.32, (0.52), 2960.30, (0.65), 2960.30, (0.65), 2960.44, (53.99), 2988.53, (0), 2988.81, (27.45), 2988.81, (27.46), 3031.52, (31.82), 3031.52, (31.84), 3034.41, (0);

4a: 41.32, (0.25), 47.03, (0.20), 54.27, (0.23), 108.14, (4.40), 153.26, (1.28), 179.64, (0.02), 271.60, (0), 281.02, (0.01), 350.90, (11.41), 462.31, (0.52), 483.86, (0.09), 485.00, (0.38), 497.19, (4.73), 542.58, (1.15), 563.97, (2.08), 774.36, (1.35), 858.50, (2.25), 874.15, (12.10), 874.58, (0.26), 895.21, (0.20), 942.13, (1.26), 976.69, (1.28), 1001.79, (0.15), 1002.24, (22.67), 1009.36, (4.79), 1022.52, (13.29), 1041.37, (15.82), 1117.94, (0.97), 1137.48, (20.38), 1167.12, (0), 1261.37, (7.88), 1279.87, (47.74), 1286.99, (61.39), 1338.28, (57.70), 1346.22, (47.43), 1350.53, (25.05), 1355.21, (29.24), 1378.53, (0.70), 1382.43, (9.12), 1412.19, (31.77), 1413.77, (0.31), 1421.18, (14.30), 1430.40, (16.83), 1438.39, (54.74), 1462.20, (205.66), 1489.94, (190.70), 1608.26, (272.09), 2876.79, (9.35), 2898.89, (5.16), 2899.71, (21.43), 2914.55, (2.28), 2915.53, (0.99), 2965.82, (0.19), 2966.43, (0.29), 2980.07, (3.39), 3025.96, (10.26), 3026.02, (0.01), 3027.50, (1.09), 3072.55, (0.96), 3074.17, (0.05);

4d: 70.83, (1.59), 73.17, (0.01), 94.43, (0.34), 157.48, (0.08), 179.72, (0.41), 229.92, (0), 261.31, (0.03), 287.50, (0.06), 412.95, (7.20), 426.69, (1.36), 463.32, (0.13), 487.90, (4.61), 503.33, (6.69), 532.88, (2.40), 638.75, (8.53), 841.94, (8.56), 854.23, (26.71), 879.50, (1.73), 904.65, (2.46), 936.57, (5.96), 952.17, (13.37), 980.33, (2.27), 985.14, (0.01), 1020.67, (6.93), 1028.60, (2.48), 1039.53, (2.09), 1056.29, (32.05), 1062.20, (5.50), 1083.47, (8.04), 1121.33, (25.46), 1161.09, (0.06), 1222.50, (17.47), 1300.80, (0.03), 1327.03, (11.94), 1347.81, (2.27), 1366.28, (0.11), 1367.96, (14.54), 1375.03, (20.72), 1399.38, (66.80), 1423.78, (25.56), 1424.25, (0.02), 1434.27, (35.10), 1441.42, (12.70), 1443.59, (31.73), 1445.82, (80.94), 1560.75, (33.47), 1580.11, (37.20), 2760.54, (33.86), 2930.01, (2.35), 2930.26, (0.43), 2947.42, (8.69), 2990.74, (0.02), 2990.79, (2.80), 3020.35, (6.14), 3020.41, (0.86), 3033.62, (2.34), 3034.49, (2.89), 3042.19, (0.13), 3063.22, (0.02), 3064.65, (0.62);

5: 23.96, (0.27), 203.94, (2.30), 339.91, (0.35), 400.26, (0), 463.09, (9.12), 518.96, (0.52), 628.98, (0.09), 682.64, (12.89), 732.10, (66.90), 775.05, (1.01), 846.74, (0.02), 901.60, (0.62), 970.67, (0.02), 972.18, (0.14), 991.35, (0.25), 992.92, (0.45), 1019.11, (2.82), 1038.38, (8.50), 1077.49, (5.94), 1149.30, (0.06), 1169.54, (0.37), 1190.23, (1.35), 1294.19, (0.01), 1320.62, (0), 1357.98, (0.75), 1418.60, (1.53), 1430.24, (7.31), 1452.08, (11.03), 1485.09, (12.89);

20), 1576.88, (0.28), 1598.18, (8.87), 2908.07, (32.90), 2964.11, (19.50), 2989.57, (16.96), 3039.06, (10.49), 3040.73, (6.88), 3053.15, (7.30), 3060.75, (40.32), 3072.88, (16.02);

6a: 48.16, (1.01), 136.52, (5.16), 269.96, (3.01), 307.54, (0.01), 354.75, (0), 496.74, (5.67), 515.95, (18.14), 593.13, (6.55), 695.07, (16.52), 758.57, (0.51), 786.12, (0), 854.66, (19.43), 871.22, (18.03), 949.34, (9.07), 979.55, (9.34), 1003.94, (0.79), 1011.34, (1.53), 1015.47, (32.93), 1048.75, (1.40), 1132.06, (0.03), 1141.63, (0.44), 1179.64, (49.93), 1207.92, (2.80), 1259.40, (122.32), 1306.35, (29.35), 1333.03, (54.08), 1353.19, (4.42), 1393.02, (19.01), 1430.13, (8.96), 1446.81, (45.52), 1455.52, (115.91), 1494.66, (25.62), 1604.04, (190.84), 2854.30, (50.36), 2860.20, (20.43), 2891.32, (32.09), 2978.08, (1.85), 3028.92, (0.28), 3073.90, (0.63), 3074.10, (1.66), 3086.57, (2.20), 3088.07, (0.04);

6d: 81.07, (0.81), 171.68, (0.20), 206.73, (13.44), 330.61, (0.40), 343.42, (2.97), 444.60, (3.06), 496.16, (3.41), 600.93, (1.18), 646.07, (31.08), 750.23, (5.17), 795.55, (6.98), 874.50, (7.44), 901.12, (8.80), 962.25, (5.78), 976.97, (4.72), 1023.46, (1.65), 1038.03, (22.58), 1038.10, (8.93), 1065.89, (0.60), 1110.98, (0.12), 1118.28, (0.19), 1160.86, (26.59), 1191.52, (2.45), 1236.39, (106.62), 1315.53, (1.63), 1347.86, (30.84), 1369.48, (9.22), 1392.96, (38.18), 1423.07, (13.42), 1436.95, (31.26), 1446.73, (149.91), 1543.31, (23.09), 1587.48, (40.96), 2843.49, (49.45), 2845.01, (24.22), 2931.28, (0.56), 2992.11, (0.94), 3022.84, (3.04), 3057.11, (0.12), 3070.49, (1.42), 3080.38, (3.52), 3096.15, (2.33);

6f: 68.86, (1.70), 140.92, (2.60), 234.35, (8.95), 342.64, (0.09), 408.53, (1.22), 425.31, (10.72), 496.63, (4.48), 599.79, (1.80), 695.62, (30.47), 743.94, (2.65), 821.34, (19.76), 867.37, (4.03), 898.22, (4.15), 956.76, (10.93), 983.16, (1.24), 992.35, (5.72), 1026.62, (11.31), 1027.63, (0.93), 1049.65, (1.81), 1139.11, (5.76), 1157.46, (5.70), 1171.98, (21.96), 1179.32, (9.68), 1252.94, (84.99), 1299.25, (31.55), 1343.73, (37.58), 1363.74, (7.24), 1397.61, (3.71), 1419.05, (51.97), 1427.14, (38.14), 1456.71, (280.11), 1517.20, (5.84), 1596.55, (95.43), 2850.91, (29.46), 2877.03, (16.82), 2902.83, (14.10), 2975.48, (2.13), 3025.90, (0.64), 3068.37, (0.02), 3078.33, (2.12), 3084.82, (1.22), 3099.45, (2.41);

6h: 82.06, (2.04), 209.75, (0.04), 260.46, (0.06), 343.33, (0.31), 361.44, (0.01), 497.07, (8.13), 585.95, (4.01), 590.63, (15.35), 723.48, (34.63), 784.50, (36.80), 809.31, (2.91), 906.69, (25.29), 934.21, (3.85), 944.84, (17.65), 982.44, (0.14), 1007.02, (3.75), 1027.36, (12.12), 1041.98, (0.21), 1064.41, (2.32), 1074.60, (7.86), 1114.31, (0.64), 1117.31, (36.21), 1169.67, (14.89), 1182.64, (5.22), 1308.26, (8.71), 1352.39, (0.26), 1370.64, (7.23), 1430.66, (27.48), 1437.18, (133.98), 1443.49, (32.71), 1444.08, (2.96), 1526.16, (0.27), 1584.91, (107.02), 2770.88, (39.58), 2948.80, (5.77), 3035.76, (1.57), 3038.07, (1.74), 3069.05, (0.11), 3070.51, (1.19), 3073.41, (1.79), 3094.63, (3.35), 3096.92, (1.82);

7a: 231.39, (14.00), 309.63, (0.07), 390.07, (0.07), 393.28, (1.11), 412.77, (3.56), 586.05, (5.95), 587.71, (4.45), 610.31, (0.86), 610.61, (1.16), 634.44, (50.47), 658.01, (0.08), 711.97, (118.96), 796.85, (1.12), 804.72, (26.57), 865.10, (1.30), 869.00, (4.64), 882.71, (2.42), 959.65, (9.10), 966.35, (10.10), 981.36, (0.02), 987.41, (0.36), 987.94, (1.52), 995.58, (1.55), 998.12, (0.59), 1001.22, (0.03), 1016.43, (0), 1018.42, (2.72), 1023.71, (4.08), 1028.10, (2.63), 1060.73, (3.19), 1105.03, (6.71), 1129.48, (1.58), 1148.32, (0.13), 1163.70, (5.28), 1164.11, (4.62), 1170.35, (15.07), 1173.38, (31.89), 1219.02, (82.02), 1304.08, (0.53), 1328.88, (8.20), 1344.73, (0), 1378.05, (18.29), 1434.12, (134.01), 1439.04, (45.42), 1465.44, (14.19), 1468.84, (9.94), 1527.63, (0.59), 1572.72, (21.70), 1577.01, (7.32), 1588.08, (69.42), 2606.92, (910.34), 2899.53, (22.69), 3054.15, (0.07), 3061.39, (0), 3063.61, (0.03), 3070.48, (0.77), 3073.85, (8.35), 3076.36, (7.91), 3078.45, (1.20), 3082.90, (2.09), 3090.36, (0.89), 3096.30, (1.58), 3101.98, (0.96);

8a: 33.67, (0.10), 42.69, (0.18), 77.31, (0.23), 89.26, (0.17), 95.36, (0.28), 99.58, (2.25), 145.65, (0.29), 161.44, (0.72), 175.79, (11.70), 192.06, (0), 212.61, (0.64), 217.97, (0.10), 268.91, (0.30), 269.76, (0.38), 272.54, (0.01), 279.34, (0.02), 363.47, (4.63), 456.03, (0), 461.32, (0.24), 485.97, (2.98), 488.16, (0.46), 498.24, (2.76), 502.12, (0.52), 502.30, (0.92), 521.82, (0.70), 524.74, (0.20), 547.44, (0.54), 555.22, (0.41), 574.02, (2.26), 672.01, (9.61), 783.41, (2.65), 850.99, (36.27), 866.74, (0.68), 872.96, (15.28), 875.37, (0.06), 893.60, (0.07), 896.66, (0.13), 898.93, (0.11), 912.61, (0.56), 913.90, (0.33), 944.56, (2.63), 978.04, (1.29), 987.67, (5.67), 998.14, (1.27), 1000.46, (0.66), 1001.60, (0.57), 1003.10, (17.85), 1007.95, (0), 1009.46, (3.20), 1021.81, (10.51), 1029.64, (8.05), 1030.13, (10.44), 1032.00, (13.77), 1039.64, (15.88), 1119.24, (0.88), 1138.68, (17.66), 1150.65, (0.04), 1153.26, (0.29), 1162.99, (0.08), 1263.10, (10.61), 1271.64, (0.38), 1274.25, (15.49), 1277.43, (58.06), 1280, (37.08), 1304.28, (0), 1339.72, (49.90), 1345.50, (39.16), 1349.35, (9.96), 1356.44, (40.97), 1357.19, (5.22), 1358.08, (0.04), 1362.00, (2.41), 1380, (1.37), 1385.42, (4.59), 1404.04, (5.39), 1404.20, (2.18), 1413.74, (18.10), 1415.08, (3.29), 1422.87, (10.35), 1428.35, (1.49), 1428.68, (0.13), 1429.07, (11.49), 1430.15, (27.09), 1433.14, (1.13), 1439.59, (46.73), 1458.59, (45.19), 1458.65, (19.00), 1466.38, (154.69), 1485.65, (94.17), 1583.64, (28.74), 1586.48, (22.08), 1607.08, (262.68), 2789.26, (221.91), 2904.41, (12.57), 2911.78, (6.22), 2914.80, (26.95), 2914.86, (26.60), 2915.46, (0.16), 2916.85, (1.14), 2920.15, (1.78), 2970.36, (4.45), 2970.41, (18.58), 2970.83, (12.16), 2972.72, (0), 2973.47, (0.26), 2980.28, (4.69), 2990.16, (4.61), 2990.35, (19.10), 2991.01, (16.46), 3024.35, (10.32), 3024.56, (0.04), 3025.45, (2.02), 3036.70, (13.29), 3037.32, (14.46), 3039.44, (0.56), 3070.21, (1.53), 3071.78, (0.10);

9a: 36.19, (0.12), 46.89, (0.21), 64.97, (0.15), 69.93, (0.28), 102.58, (0.50), 106.56, (3.02), 159.88, (0.10), 167.14, (0.30), 181.86, (12.45), 195.46, (0), 216.49, (1.88), 222.78, (0.07), 271.55, (0.32), 272.38, (0.27), 273.62, (0.02), 278.93, (0.04), 377.37, (4.63), 458.27, (0), 460.62, (0.22), 486.26, (5.17), 488.75, (0.44), 498.63, (3.37), 502.39, (0.76), 503.22, (0.26), 523.27, (0.34), 524.62, (0.65), 548.20, (0.54), 555.34, (0.39), 576.24, (2.45), 672.26, (10.16), 785.56, (2.28), 852.43, (39.53), 869.19, (1.09), 872.69, (16.05), 874.90, (0.07), 893.89, (0.13), 895.23, (0.03), 902.53, (0.49), 913.51, (0.72), 913.99, (0.71), 944.88, (2.98), 978.36, (0.93), 987.02, (6.65), 997.91, (2.08), 1001.33, (1.71), 1001.56, (1.20), 1003.79, (14.91), 1008.43, (0), 1009.48, (3.14), 1022.09, (10.73), 1029.03, (10.95), 1031.02, (7.24), 1032.71, (14.68), 1040.79, (19.36), 1117.93, (0.82), 1138.65, (17.44), 1151.28, (1.51), 1153.34, (0.15), 1158.72, (0.09), 1263.06, (12.45), 1271.73, (0.42), 1275.20, (7.31), 1278.71, (85.66), 1279.46, (39.69), 1305.07, (0.01), 1340.78, (49.46), 1345.53, (40.47), 1349.51, (9.76), 1355.87, (38.24), 1358.61, (3.63), 1358.94, (3.57), 1363.09, (1.74), 1380.16, (2.06), 1385.77, (4.07), 1401.84, (1.28), 1403.48, (2.37), 1412.97, (21.25), 1413.97, (4.74), 1422.96, (10.43), 1427.91, (2.64), 1429.29, (1.84), 1429.32, (11.79), 1430.25, (16.51), 1433.09, (0.47), 1439.52, (40.79), 1457.75, (36.12), 1458.93, (36.33), 1466.91, (156.20), 1484.90, (87.66), 1584.08, (35.55), 1584.21, (28.90), 1606.48, (260.88), 2762.41, (365.91), 2903.37, (10.80), 2911.97, (6.34), 2913.61, (0.03), 2915.56, (23.39), 2916.51, (26.71), 2916.85, (1.97), 2920.64, (1.81), 2965.97, (0.56), 2967.07, (1.71), 2971.74, (8.06), 2972.39, (7.42), 2972.47, (17.20), 2979.33, (4.86), 2992.65, (8.37), 2992.91, (13.18), 2993.19, (17.84), 3022.99, (9.87), 3023.24, (0.39), 3024.62, (1.74), 3034.19, (14.21), 3035.47, (8.34), 3039.81, (5.38), 3069.18, (1.62), 3070.65, (0.27);

9d: -29.96, (0.07), 70.89, (0.16), 71.87, (0.03), 75.71, (0.39), 77.63, (0.42), 122.86, (0.75), 153.15, (0.15), 175.99, (2.90), 184.27, (7.71), 216.85, (0.07), 219.88, (8.99), 224.35, (0), 265.10, (0.29), 269.76, (0.22), 269.82, (0.33), 283.90, (0.08), 422.27, (6.08), 431.30, (0.91), 457.90, (0), 466.97, (0.09), 490.48, (4.29), 501.97, (0.04), 505.03, (26.56), 509.81, (0.07), 515.76, (0.11), 526.84, (0.21), 533.38, (0.58), 557.41, (0.19), 627.98, (0.31), 674.04, (4.56), 840.58, (3.28), 848.38, (50.16), 862.96, (13.58), 881.68, (9.80), 896.13, (0.04), 902.51, (4.91), 904.70, (3.14), 913.45, (1.06), 914.37, (0.17), 941.76, (18.53), 960.07, (10.69), 984.87, (17.92), 986.92, (0.05), 987.75, (2.32), 1000.10, (0.10), 1002.27, (3.61), 1007.68, (0.18), 1018.96, (4.31), 1021.31, (3.78), 1029.18, (8.79), 1029.94, (13.77), 1034.54, (4.35), 1037.60, (1.68), 1063.76, (8.52), 1067.32, (17.04), 1071.42, (4.25), 1114.76, (33.12), 1149.15, (0.32), 1154.01, (0.09), 1160.59, (0.24), 1226.71, (16.34), 1273.58, (0.39), 1274.15, (26.90), 1298.09, (0), 1307.40, (0.34), 1335.29, (3.97), 1349.73, (5.68), 1359.01, (7.85), 1359.30, (7.66), 1363.73, (0.42), 1366.50, (21.31), 1367.54, (3.55), 1377.55, (13.43), 1387.69, (43.57), 1399.56, (5.71), 1399.98, (11.90), 1425.21, (23.81), 1425.66, (0.03), 1427.55, (0.08), 1428.69, (12.72), 1431.06, (2.20), 1431.37, (1.14), 1434.46, (25.79), 1441.36, (38.87), 1442.88, (17.77), 1444.75, (22.71), 1455.54, (42.57), 1460.23, (16.46), 1562.65, (29.48), 1574.15, (34.57), 1577.23, (27.10), 1584.48, (56.80), 2514.32, (1071.36), 2904.93, (24.49), 2915.75, (20.84), 2916.15, (7.66), 2928.56, (5.27), 2928.83, (2.40), 2943.25, (12.23), 2970.35, (17.63), 2972.05, (3.88), 2972.08, (12.64), 2988.20, (0.20), 2988.36, (4.76), 2993.14, (7.06), 2993.30, (17.54), 3004.69, (6.72), 3017.03, (6.48), 3017.18, (1.77), 3026.90, (3.98), 3027.26, (3.93), 3038.70, (9.75), 3041.61, (0.73), 3042.29, (11.11), 3043.84, (4.25), 3063.76, (0.16), 3065.21, (0.03);

10a: 94.20, (1.10), 100.15, (4.93), 151.39, (4.24), 151.70, (3.40), 154.08, (1.84), 222.82, (19.43), 274.13, (13.16), 357.11, (35.97), 393.58, (0.04), 395.38, (0.88), 540.04, (158.74), 548.00, (141.72), 612.44, (0.27), 613.10, (1.31), 629.78, (68.14), 651.04, (1.66), 714.33, (116.42), 864.47, (0.64), 873.55, (18.46), 967.94, (2.18), 983.46, (1.82), 986.02, (2.35), 998.71, (1.39), 1012.87, (0.19), 1021.20, (8.05), 1024.65, (3.77), 1147.39, (0.06), 1164.37, (0.21), 1165.84, (0.77), 1302.12, (0.85), 1346.02, (0), 1466.74, (7.77), 1468.28, (10.37), 1578.48, (0.02), 1583.06, (3.47), 2403.60, (1545.64), 3054.74, (0.05), 3062.08, (0.44), 3064.94, (1.51), 3074.71, (13.42), 3077.90, (13.51), 3084.79, (1.44);

10d: 114.28, (2.05), 117.94, (12.70), 166.14, (5.40), 172.67, (7.19), 177.18, (39.94), 308.71, (26.36), 327.69, (12.45), 335.70, (23.61), 382.17, (123.86), 480.44, (135.59), 523.25, (187.70), 534.29, (1.28), 594.00, (23.43), 595.06, (9.40), 676.28, (28.40), 789.72, (33.56), 833.50, (0.15), 911.53, (26.96), 916.08, (36.22), 987.67, (30.57), 996.57, (3.34), 1006.47, (0.81), 1007.90, (28.62), 1042.78, (9.23), 1045.32, (1.09), 1142.19, (0.37), 1154.27, (358.99), 1168.52, (15.52), 1179.63, (45.51), 1339.55, (1.85), 1361.92, (32.04), 1441.55, (76.45), 1448.87, (67.37), 1538.54, (97.77), 1555.94, (998.52), 1674.34, (2269.22), 2986.74, (4.63), 3072.37, (0.44), 3079.94, (0.25), 3092.55, (1.04), 3094.98, (0.37), 3103.59, (0.37);

10f: 115.90, (0.14), 121.08, (0.37), 169.07, (5.30), 171.92, (5.97), 180.03, (15.75), 196.07, (4.73), 303.91, (0.15), 317.38, (2.25), 399.31, (1.26), 429.29, (97.69), 444.87, (111.61), 514.06, (205.28), 582.50, (5.22), 584.99, (0.85), 638.69, (47.51), 772.53, (5.18), 812.11, (2.17), 858.65, (20.55), 956.69, (9.68), 974.74, (8.68), 991.05, (0.04), 993.94, (1.36), 1004.35, (17.28), 1035.32, (24.46), 1118.54, (0.03), 1128.63, (8.21), 1167.30, (14.40), 1178.50, (17.32), 1271.24, (88.44), 1327.42, (9.50), 1375.33, (0.94), 1433.15, (23.24), 1450.28, (173.61), 1527.04, (2.49), 1595.84, (103.88), 2853.95, (19.67), 2879.64, (2.82), 3086.99, (1.67), 3089.30, (0.09), 3096.77, (0.37), 3102.90, (0), 3107.43, (0.22);

12a: 41.23, (0.05), 59.47, (0.52), 69.48, (0.98), 101.63, (1.52), 105.72, (10.90), 153.97, (4.89), 154.49, (4.27), 162.11, (1.06), 183.80, (57.61), 215.31, (92.15), 219.36, (0.26), 256.21, (35.85), 270.43, (0.10), 274.72, (1.27), 359.43, (51.27), 380.84, (11.14), 459.08, (0.08), 507.13, (0.02), 509.72, (2.21), 521.22, (1.64), 531.59, (9.16), 532.30, (144.28), 547.61, (167.57), 558.30, (0.06), 673.18, (4.38), 711.44, (6.94), 853.71, (56.56), 895.62, (0.26), 910.99, (84.06), 912.48, (1.22), 918.47, (0.76), 983.14, (7.57), 1003.71, (0.81), 1006.23, (2.88), 1013.34, (0.28), 1033.34, (17.35), 1035.87, (3.30), 1036.85, (11.14), 1151.33, (0.29), 1154.06, (2.32), 1271.47, (7.35), 1276.64, (12.09), 1309.04, (2.63), 1357.35, (3.66), 1362.68, (3.69), 1365.97, (1.06), 1395.80, (27.91), 1403.56, (1.66), 1429.77, (3.89), 1430.10, (13.10), 1431.97, (3.29), 1433.81, (0.58), 1455.29, (21.83), 1462.42, (23.23), 1573.81, (33.31), 1589.28, (91.67), 2015.55, (2949.49), 2913.71, (22.32), 2915.06, (18.71), 2915.93, (14.17), 2971.98, (15.36), 2973.98, (3.23), 2974.75, (12.78), 2998.10, (11.25), 3001.64, (12.53), 3002.22, (7.93), 3036.42, (3.31), 3046.37, (17.64), 3047.99, (6.05);

12c: 23.63, (0.10), 102.61, (0.29), 109.73, (1.91), 118.08, (0.43), 121.94, (0.68), 161.60, (1.18), 170.04, (5.35), 171.35, (5.55), 180.61, (21.78), 187.94, (0.04), 202.87, (7.00), 280.22, (0.45), 282.46, (0.03), 316.52, (3.48), 421.53, (132.57), 435.24, (3.02), 457.66, (169.02), 466.36, (12.86), 492.11, (25.32), 498.75, (5.67), 511.19, (3.10), 515.33, (204.86), 551.55, (0.59), 573.71, (3.06), 785.70, (1.96), 867.47, (14.26), 880.22, (0.46), 886.07, (4.82), 894.82, (3.16), 947.37, (4.55), 984.06, (3.16), 998.77, (4.80), 1008.50, (2.23), 1012.37, (3.31), 1029.21, (18.88), 1043.29, (19.70), 1123.81, (22.96), 1140.74, (9.42), 1164.76, (12.27), 1220.45, (447.34), 1267.61, (0.09), 1274.96, (58.40), 1345.69, (48.54), 1347.34, (60.57), 1349.44, (7.19), 1361.52, (43.70), 1382.36, (5.04), 1391.86, (5.60), 1406.93, (11.55), 1416.50, (9.75), 1428.42, (6.11), 1430.74, (14.19), 1438.58, (84.93), 1469.42, (222.16), 1485.20, (38.59), 1600.97, (239.23), 2601.61, (858.85), 2829.52, (301.57), 2910.84, (19.91), 2911.74, (1.23), 2912.54, (17.51), 2963.33, (1.30), 2965.73, (12.08), 2978.97, (10.46), 3015.64, (18.58), 3016.64, (12.50), 3017.23, (7.05), 3061.61, (7.97), 3063.87, (4.10);

12d: 83.80, (0.42), 105.35, (0.50), 110.08, (0.13), 115.90, (0.05), 119.92, (0.35), 163.23, (1.58), 166.41, (13.99), 170.37, (4.84), 179.02, (20.24), 185.02, (10.94), 190.16, (0.49), 272.46, (0.37), 280.42, (0.03), 316.72, (4.42), 420.52, (38.32), 423.36, (108.26), 460.91, (60.56), 461.75, (66.51), 489.79, (2.37), 495.45, (2.23), 499.11, (3.82), 511.73, (207.70), 550.38, (2.05), 561.42, (6.71), 756.65, (8.77), 866.10, (12.33), 887.40, (0.12), 889.23, (0.10), 890.67, (0.81), 951.92, (2.62), 976.91, (0.30), 1004.40, (6.11), 1008.67, (10.80), 1016.53, (3.98), 1024.01, (13.05), 1041.75, (26.95), 1123.95, (3.29), 1141.81, (10.20), 1150.63, (16.59), 1263.47, (6.03), 1276.13, (50.68), 1283.26, (24.18), 1340.51, (36.73), 1347.83, (14.16), 1353.12, (10.55), 1357.07, (50), 1379.76, (2.03), 1392.63, (5.71), 1417.15, (8.14), 1419.08, (16.12), 1427.43, (4.12), 1429.82, (8.65), 1439.31, (36.29), 1479.86, (228.91), 1484.15, (52.09), 1606.19, (233.41), 2481.46, (1196.84), 2903.71, (5.45), 2911.42, (5.06), 2912.18, (7.15), 2955.92, (0.97), 2966.65, (3.86), 2971.99, (9.12), 2977.35, (13.64), 3016.49, (9.28), 3018.16, (0.35), 3018.28, (13.24), 3070.35, (3.73), 3074.99, (1.31);

12e: 62.16, (0.35), 71.42, (0.37), 89.46, (0.06), 115.23, (0.06), 118.33, (0.66), 167.20, (3.29), 170.26, (13.60), 170.79, (4.99), 178.35, (19.00), 195.30, (8.56), 199.31, (0.89), 271.11, (0.15), 280.75, (0.01), 318.04, (2.88), 404.22, (22.92), 425.43, (111.24), 460.71, (109.56), 464.02, (14.15), 490.67, (4.14), 495.04, (1.89), 500.64, (4.87), 511.95, (210.93), 552.28, (0.02), 572.43, (6.19), 772.90, (4.08), 866.08, (16.94), 884.91, (0.39), 887.55, (2.03), 888.56, (0.17), 951.09, (1.79), 977.17, (0.28), 1001.13, (0), 1005.87, (13.71), 1015.12, (6.24), 1022.26, (9.44), 1037.32, (25.74), 1123.16, (0.82), 1142.54, (9.78), 1159.36, (18.01), 1264.11, (15.01), 1267.30, (72.27), 1281.46, (27.56), 1344.33, (35.40), 1348.25, (11.58), 1351.69, (9.56), 1359.80, (56.36), 1379.00, (1.40), 1390.85, (5.75), 1417.10, (1.18), 1419.06, (22.05), 1426.92, (3.60), 1430.89, (10.68), 1437.95, (34.70), 1475.49, (288.03), 1484.58, (2.78), 1608.00, (239.13), 2525.64, (1149.65), 2907.96, (3.37), 2911.48, (10.67), 2911.58, (0.31), 2940.85, (0.82), 2970.02, (7.15), 2971.32, (10.50), 2978.50, (13.64), 3016.94, (13.23), 3016.99, (2.26), 3018.07, (6.54), 3071.87, (4.58), 3073.54, (0.82);

HCl: 2820.01, (20.98);

AlCl₃: 144.72, (8.02), 144.72, (8.02), 196.56, (39.00), 359.10, (0), 586.20, (194.93), 586.21, (194.93);

AlCl₄⁻: 110.59, (0), 110.59, (0), 171.48, (7.02), 171.48, (7.02), 171.48, (7.02), 315.82, (0), 465.15, (199.02), 465.15, (199.02), 465.15, (199.02);

HAlCl₄: 47.16, (26.01), 82.51, (1.10), 117.28, (15.74), 122.97, (4.71), 145.41, (7.03), 149.28, (11.66), 198.60, (96.63), 355.23, (14.95), 461.86, (45.39), 555.62, (186.97), 573.81, (180.49), 2776.38, (59.34);

V Schlussbetrachtung

Der Verlauf organischer Reaktionen und ihr Produktbild werden weitgehend von der Natur der Intermediate bestimmt. Um zu einem detaillierten Verständnis der in ihnen ablaufenden Prozesse zu gelangen, ist es daher wichtig zu wissen, welche physikalisch-chemischen Eigenschaften die möglichen Zwischenstufen besitzen und welche Isomerisierungs- und Reaktionsmöglichkeiten ihnen zur Verfügung stehen. In der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen von zwei Kooperationen mit Experimentatoren aus der Anorganischen und der Organischen Chemie mittels ab initio Methoden die Strukturen und das Reaktionsverhalten der kationischen Zwischenstufen einer nucleophilen und einer elektrophilen Substitution - zweier elementarer Reaktionstypen der Organischen Chemie - untersucht.

In Abschnitt III konnte zunächst gezeigt werden, dass der Aminosubstituent im Bicyclo[3.1.0]hexylium-Kation einerseits neue Möglichkeiten zur unimolekularen Isomerisierung eröffnet und darüber hinaus weitgehend die Regio- und Stereochemie eines nucleophilen Angriffs bestimmt. Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen dem substituierten Bicyclus und dem Grundkörper konnten herausgearbeitet werden.

Die Berechnung der Strukturen von Arenium-Ionen und deren Komplexen sowie der Energetik der möglichen intra- und interannularen Wasserstoffaustauschprozesse in Abschnitt IV lieferte Einblicke in die experimentell oft nur schwer oder gar nicht beobachtbaren Prozesse, die sich in Zwischenstufen der elektrophilen Aromatensubstitution abspielen.

Die vorliegenden Untersuchungen machen deutlich, dass die Quantenchemie besonders dort einen Beitrag zum Verständnis von molekularen Abläufen leisten kann, wo nur wenige oder ungenaue experimentelle Fakten bekannt sind. Durch die nun vorliegenden theoretisch ermittelten Strukturen, Spektren sowie Reaktions- und Aktivierungsenergien ist man einerseits in der Lage, bisherige Messergebnisse in einem neuen Licht zu betrachten und sie schlüssig zu deuten und andererseits besitzt man für künftige Experimente eine verlässliche Datenbasis, um bestimmte Verbindungen und Zwischenstufen zuverlässiger und schneller identifizieren zu können.

Um bei molekularen Systemen, wie den hier betrachteten, mit quantenchemischen Mitteln zu schlüssigen Aussagen zu gelangen, ist es unbedingt erforderlich, korrelationserfassende Methoden einzusetzen. Während die Resultate von Dichtefunktional-(DFT-) und MP2-Rechnungen Abweichungen von typischerweise 15-20 kJ/mol aufweisen, gelang es uns in Coupled-Cluster-(CC-)Rechnungen, experimentell gut bekannte Werte bis auf etwa 2 kJ/mol zu reproduzieren. Die Bindungsenergien der größten in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, den Arenium-Aren-Komplexen weichen im Fall des Benzenium-Benzols gar um weniger als 1 kJ/mol vom experimentellen Wert ab.

Zwar ist mit DFT-Methoden auch die Behandlung größerer Systeme durchaus möglich, doch hat es seit etwa 10 Jahren kaum Verbesserungen an ihrer Genauigkeit gegeben. Der Ressourcenbedarf der traditionellen CC-Verfahren skaliert hingegen so schlecht mit der Molekülgröße, dass deren Anwendbarkeit stark eingeschränkt ist.

Die vorliegende Untersuchung belegt das dringende Interesse an aktuellen Entwicklungen wie etwa an Local-CC-Methoden, die einerseits die hohe Genauigkeit der CC-Verfahren beibehalten aber deutlich effizienter sind.

VI Literaturverzeichnis

1. F. A. Carey, R. J. Sundberg, H. J. Schäfer, *Organische Chemie*, S. 1, Wiley-VCH, 2004.
2. C. Wentrup, P. Vogel, *Reaktive Zwischenstufen II Carbokationen, Carbanionen, Zwitterionen*, S. 1, Thieme, Stuttgart 1979.
3. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Ausgabe Dover, Dover Publications, Mineola 1996.
4. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, **1964**, 864.
5. W. Kohn, L. J. Sham, *Nucl. Sci. Abstr.* **20**, **1966**, 31946.
6. V. Guner, K. S. Khuong, A. G. Leach, P. S. Lee, M. D. Bartberger, K. N. Houk, *J. Phys. Chem. A* **2003**,
7. Y. Zhao, J. Pu, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, **2004**, 673.
8. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, **1993**, 5648.
9. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York 1974.
10. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, **1988**, 3098.
11. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, **1988**, 785.
12. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, **1980**, 1200.
13. L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **93**, **1990**, 2537.
14. J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **90**, **1989**, 5622.
15. Y. Zhao, N. Gonzalez-Garcia, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **109**, **2005**, 2012.
16. V. N. Starerov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**, **2003**, 12129.
17. Gaussian 98 (Revision A.9), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery(Jr.), R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
18. Gaussian 03 (Revision C.02), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery(Jr.), T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng,

- A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004
19. C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17**, **1996**, 49.
20. H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, **1982**, 214.
21. *Gaussian98, Online-Manual, OPT-Keyword*, <http://www.gaussian.com>.
22. A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **100**, **1996**, 16502.
23. G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **99**, **1995**, 3093.
24. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, **1955**, 1833.
25. A. E. Reed, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, **1988**, 899.
26. J. Chocholousova, V. Spirko, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, **2004**, 37.
27. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, **1936**, 1486-1493.
28. S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, **1981**, 117.
29. J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, *J. Comp. Chem.* **11**, **1990**, 1047.
30. R. Cammi, M. Rossi, B. Mennucci, C. S. Pomelli, J. Tomasi, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, **1996**, 1165.
31. V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comp. Chem.* **19**, **1998**, 404.
32. A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1993**, 799.
33. V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **102**, **1998**, 1995.
34. J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, J. Tomasi, R. Bonaccorsi, *J. Comp. Chem.* **8**, **1987**, 778.
35. T. Xu, D. H. Barich, P. D. Torres, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, **1997**, 406.
36. P. K. Freeman, J. K. Pugh, *J. Org. Chem.* **65**, **2000**, 6107-6111.
37. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, S. 298, Wiley, New York 1986.
38. M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **114**, **2001**, 661.
39. M. Schütz, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **318**, **2000**, 370.
40. *Gaussian98, Online-Manual, Basis-Keyword*, <http://www.gaussian.com>.
41. MOLPRO, ein ab initio Programmmpaket, entworfen von H.-J. Werner and P. J. Knowles, MOLPRO 2002.1, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, H.-J. Werner
42. H.-J. Böhm, G. Klebe, H. Kubinyi, *Wirkstoffdesign*, Spektrum, Akad. Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford 1996.
43. R. A. Glennon, *Drug Dev. Res.* **26**, **1992**, 251.
44. M. H. Paluchowska, M. J. Mokrosz, A. Bojarski, A. Wesolowska, J. Borycz, S. Charakchieva-Minol, E. Chojnacka-Wojcik, *J. Med. Chem.* **42**, **1999**, 4952.
45. H. R. Moon, H. Ford Jr., V. E. Marquez, *Org. Lett.* **2**, **2000**, 3793.
46. A. De Meijere, S. I. Kozhushkov, R. Langer, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, H. Schill, D. Demus, K. Miyazawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 289.
47. E. Vilsmaier, J. Fath, C. Tetzlaff, G. Maas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1993**, 1895.
48. E. Vilsmaier, W. Roth, U. Bergsträßer, *Tetrahedron* **54**, **1998**, 7417.
49. Dissertation L. Napast, (in Vorbereitung), Technische Universität Kaiserslautern,
50. Dissertation S. Schneider, (in Vorbereitung), Technische Universität Kaiserslautern,
51. S. Winstein, E. C. Friedrich, R. Baker, Y. Lin, *Tetrahedron Suppl.* **8**, **1966**, 621.
52. S. Winstein, J. Sonnenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, **1961**, 3235.
53. S. Winstein, J. Sonnenberg, L. De Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, **1959**, 6523.
54. S. Masamune, *Can. J. Chem.* **52**, **1974**, 855.

55. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, D. Whittaker, J. C. Rees, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, **1979**, 3935.
56. W. L. Jorgensen, *Tetrahedron Lett.* **35**, **1976**, 3029.
57. P. Buzek, P. v. R. Schleyer, S. Sieber, *Chemie in unserer Zeit* **26**, 116.
58. N. H. Werstiuk, Y.-G. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2003**,
59. R. V. Williams, *Chem. Rev.* **101**, **2001**, 1185.
60. L. Napast, E. Vilsmaier, Private Mitteilung, 2004
61. C. W. Schoppee, *J. Chem. Soc.* **1946**, 1147.
62. K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **61**, **1996**, 2783.
63. H. T. Lowry, K. Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, S. 260, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
64. F. D. Lossing, G. P. Semeluk, *Can. J. Chem.* **48**, **1970**, 955.
65. L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, **1972**, 5935.
66. M. Traetteberg, P. Bakken, R. Seip, D. Whittaker, *J. Mol. Struct.* **116**, **1984**, 119.
67. J. C. Ma, A. Dougherty, *Chem. Rev.* **97**, **1997**, 1303.
68. E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, **2003**, 1210.
69. R. G. Coombes, *Electrophilic aromatic substitution*, Organic Reaction Mechanisms, S. 287, 2003.
70. S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **65**, **2000**, 6807.
71. G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, **1942**, 900.
72. H.-H. Perkampus, *Wechselwirkung von pi-Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer, Berlin, Heidelberg 1973.
73. G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, **1972**, 2034.
74. V. A. Koptug, *Top. Curr. Chem.* **122**, **1984**, 145.
75. M. Bjorgen, F. Bonino, S. Kolboe, K.-P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, **2003**, 15863.
76. C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, **1999**, 6314.
77. G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asenico, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, **1978**, 6299.
78. C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, **2002**, 1796.
79. W. Frank, E. Gerwalin, S. Konietzny, W. Meyer, *Chem. Eur. J.*,
80. N. Solca, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, **2002**, 3628.
81. W. Jones, P. Boissel, B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, P. Maitre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, **2003**, 2057.
82. M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaides, L. Radom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2347.
83. S. Sieber, P. v. R. Schleyer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, **1993**, 6987.
84. P. Schuster, W. Jakubetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **10**, **1971**, 497.
85. R. S. Mason, C. M. Williams, P. D. J. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1027.
86. D. Schröder, J. Loos, H. Schwarz, R. Thissen, O. Dutuit, *J. Phys. Chem. A* **108**, **2004**, 9931.
87. D. Kuck, W. Bätther, H.-F. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, **1979**, 7154.
88. D. Kuck, W. Bätther, *Org. Mass Spectrom.* **21**, **1986**, 451.
89. D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **9**, **1990**, 583.
90. F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, D. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, **1993**, 1024.

91. S. Fornarini, M. E. Crestoni, *Acc. Chem. Res.* **31**, **1998**, 827.
92. C. MacLean, E. L. Mackor, *Disc. Faraday Soc.* **34**, **1962**, 165.
93. T. Birchall, R. Gillespie, *Canad. J. Chem.* **42**, **1964**, 502.
94. M. Meot-Ner (Mautner), *J. Phys. Chem.* **84**, **1980**, 2724.
95. D. Heidrich, M. Grimmer, *Int. J. Quantum Chem.* **9**, **1975**, 923.
96. J. T. Gleghorn, F. W. McConkey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 1078.
97. T. Sordo, J. Bertran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 1486.
98. F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwald, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, **1987**, 882.
99. W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, **1972**, 6901.
100. W. C. Ermler, R. S. Mulliken, E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, **1976**, 388.
101. H.-F. Köhler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, **1979**, 3479.
102. R. F. W. Bader, C. Chang, *J. Phys. Chem.* **93**, **1989**, 5095.
103. S. T. Howard, K. Wozniak, *Chem. Phys. Lett.* **212**, **1993**, 1.
104. H.-H. Perkampus, E. Baumgarten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **3**, **1964**, 776.
105. C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, **2003**, 1796.
106. Z. B. Maksic, B. Kovacevic, A. Lesar, *Chem. Phys.* **253**, **2000**, 59.
107. R. Sumathy, E. S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A* **106**, **2002**, 510.
108. J. L. Devlin, J. F. Wolf, R. W. Taft, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, **1976**, 1990.
109. G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *"Superacids"*, John Wiley & Sons, New York 1985.
110. Dissertation G. Korrell, Universität Kaiserslautern, 1995
111. K. A. Peterson, S. S. Xantheas, D. A. Dixon, T. H. Dunning Jr., *J. Phys. Chem.* **102**, **1998**, 2449.
112. E. P. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27**, **1998**, 413.
113. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Thomas Weber ein effizientes Benutzerinterface für die von P. Pulay freundlicherweise zur Verfügung gestellten Fortran-Quellcodes zum SQM-Programm entwickelt.
114. Erstellung eines "Perl"-Scriptes zur Steuerung der SQM-Programme, T. Weber, Universität Kaiserslautern, 1999
115. L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur, *J. Phys. Chem.* **95**, **1991**, 9044.
116. T. Polzer, W. Kiefer, *Asian J. Phys.* **4**, **1995**, 217.
117. *NIST Standard Reference Database*, W.G. Mallard, Editor. 2001, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD.
118. F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, B. G. Teubner, Stuttgart 1985.
119. A. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1970.
120. O. Dopfer, N. Solca, *Chem. Eur. J.* **9**, **2003**, 3154.
121. B. S. Freisler, R. L. Woodin, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, **1975**, 6893.
122. B. Chiavarino, M. E. Crestoni, C. H. DePuy, S. Fornarini, R. Gareyev, *J. Phys. Chem.* **100**, **1996**, 16201.
123. D. Fărcasiu, M. T. Melchior, L. Craine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **16**, **1977**, 315.
124. D. Fărcasiu, *Acc. Chem. Res.* **15**, **1982**, 46.
125. D. Heidrich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, **1999**, 2209.
126. *Thermochemistry Data*, in *NIST Chemistry WebBook Standard Reference Database*, P.J. Linstrom. and W.G. Mallard., Editors. 2001, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
127. P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **100**, **1996**, 18790.

- 128. P. Hobza, V. Spirko, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **102**, **1998**, 2501.
- 129. P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.* **100**, **2000**, 4253.
- 130. S. Scheiner, *Hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York 1997.
- 131. P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Chem. Rev.* **94**, **1994**, 1767.
- 132. R. L. Jaffe, G. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **105**, **1996**, 2780.
- 133. D. Kuck, D. Thölmann, H.-F. Grützmacher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 251.
- 134. M. Tanaka, M. Fujiwara, Q. Hu, H. Ando, T. J. Raeker, *J. Org. Chem.* **63**, **1998**, 4408.
- 135. A. M. Vos, R. A. Schoonheydt, F. De Proft, P. Geerlings, *J. Catal.* **220**, **2003**, 333.

VII Danksagungen

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dazu zählen vor allem

- die Professoren Walter Frank und Elmar Vilsmaier sowie ihre Mitarbeiter Stefan Konietzny, Ludvik Napast und Sascha Schneider, deren experimentelle Arbeiten Ausgangspunkt, Motivation und ständiger Begleiter meiner eigenen Forschung waren,
- die ehemaligen und aktuellen Kollegen der Physikalischen und Theoretischen Chemie, die für ein angenehmes und produktives Miteinander sorgten,
- den von mir betreuten Forschungspraktikanten, deren Arbeiten zum Teil in diese Arbeit eingeflossen sind,
- den Sekretärinnen Frau Bressem, Frau Heieck und Frau Krull, auf deren Kompetenz und Hilfsbereitschaft stets Verlass war,
- dem Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern (RHRK), besonders der Abteilung für Hochleistungsrechnen sowie dem Fraunhofer Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik (ITWM) und den dortigen Administratoren des Clusters der Firma Linux Networx für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und den Service.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Meyer für den mir gewährten Freiraum bei der Ausgestaltung des Themas, die stets kompetente fachliche Hilfe und für die finanzielle Unterstützung während meiner Zeit als Mitglied des Graduiertenkollegs sowie als wissenschaftlicher Mitarbeiter.

Ich werde versuchen, mich bei allen - besonders bei den hier namentlich nicht genannten – nochmals persönlich zu bedanken.

Lebenslauf

Aktuelle Adresse: Elmar Gerwalin, Pfaffenbergstr. 40a, D-67663 Kaiserslautern

Geboren am 21.9.1969 in Bernkastel-Kues

Schulbildung

1975-1979	Grundschule Trittenheim
1979-1985	Realschule Neumagen/Dhron
1985-1988	Max-Planck Gymnasium Trier, Abitur 06/1988

Grundwehrdienst

10/1988-12/1989	Bergisch-Gladbach und Trier
-----------------	-----------------------------

Studium

10/1989-05/1996	Studium Diplom-Chemie Universität Kaiserslautern
10/1991	Diplom-Vorprüfung in Chemie
10/1995- 05/1996	Diplomarbeit in Anorganischer Chemie Betreuer Prof. Dr. Walter Frank

Promotion und Berufstätigkeit

09/1996	Beginn Promotion in Theoretischer Chemie, Betreuer Prof. Dr. W. Meyer, TU Kaiserslautern
11/1996-11/1999	Mitglied Graduiertenkolleg „Laser- und Teilchenspektroskopie“
01/2000 – 01/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern
02/2004-09/2005	Abschluss der Promotion Wissenschaftliche Aussprache am 19.9.2005